



**João Manuel Pereira Elias**

Licenciatura em Engenharia Geológica

**Recuperação de escórias resultantes da  
incineração de Resíduos Sólidos  
Urbanos para incorporação em  
materiais cerâmicos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Geológica

Orientador: António Carlos Gil Augusto Galhano,  
Assistente, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Joaquim António dos Reis Silva Simão,  
Professor Auxiliar, Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Doutor José António de Almeida  
Arguente: Doutora Erika Judith Cardoso Rodrigues Davim  
Vogal: Mestre António Carlos Gil Augusto Galhano



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2017**



**Universidade Nova de Lisboa**

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências da Terra

João Manuel Pereira Elias

**Recuperação de escórias resultantes da incineração de  
Resíduos Sólidos Urbanos para incorporação em  
materiais cerâmicos**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Copyright*



## **I. AGRADECIMENTOS**

Para a realização de grandes obras são necessárias várias e boas pessoas. Para a construção de uma dissertação são precisos os conselhos, os ensinamentos, as críticas e as sugestões de grandes pessoas. Assim, não posso deixar de expressar os meus sinceros agradecimentos a todas essas entidades.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e em particular ao Departamento de Ciências da Terra e Departamento de Engenharia Civil, pela possibilidade da realização de toda a componente laboratorial nas suas instalações.

Ao professor Carlos Galhano pelo acompanhamento, pela prática transmissão de conhecimentos e disponibilidade demonstrada ao longo de todo o trabalho laboratorial e escrito. Também pelo fornecimento da matéria-prima para a realização dos provetes e por todas as sugestões dadas para a melhoria da dissertação.

Ao professor Joaquim Simão, por todo o apoio, disponibilidade demonstrada, correções e sugestões para o melhoramento e enriquecimento deste trabalho.

Ao Engenheiro Filipe Davim, responsável pelo fornecimento e processamento da escória resultante da incineração de resíduos sólidos urbanos, pela informação disponibilizada acerca deste resíduo e pela confiança em mim depositada. Um agradecimento especial pela disponibilidade demonstrada e pelo esclarecimento de dúvidas.

Ao Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro pela realização das análises de difração e de fluorescência de raios-X às matérias-primas.

Ao professor José António, pela sugestão do tema e disponibilidade demonstrada.

Ao professor Pedro Lamas, pela disponibilidade e esclarecimento de dúvidas.

Ao Engenheiro Vítor Silva pela disponibilidade demonstrada e pelos ensinamentos acerca do funcionamento do equipamento para determinação da resistência à flexão dos provetes cerâmicos.

Aos meus amigos de um modo geral, e em particular à Inês Cândido, à Lúcia Oliveira, à Catarina Dias, à Cláudia Raimundo e ao Joni Marques, pelo apoio, paciência e ajuda prestada em atividades laboratoriais, ao Diogo Seixas pela amizade, companheirismo e conselhos transmitidos não só ao

longo desta etapa como durante o percurso académico e ao Duarte Latas pelas sugestões dadas e companheirismo.

Aos meus pais e irmão, pela incansável e preciosa ajuda sempre demonstrada. Sem vocês nada disto seria alcançado.

À minha família no geral por toda a confiança, pela disponibilidade e apoio proporcionados e em particular à minha prima Otília pelas espetaculares dicas e recomendações.

## II. RESUMO

De forma a diminuir a quantidade de materiais que o Homem considera serem resíduos e com vista ao seu reaproveitamento, surge a necessidade de os tornar úteis para a sociedade. Neste estudo pretende-se reaproveitar as escórias resultantes da incineração dos resíduos sólidos urbanos (RSU) tentando incorporá-las em materiais cerâmicos. Como se sabe, a produção deste tipo de resíduos está em constante crescimento, devido ao desenvolvimento industrial e populacional. Por sua vez, por não existirem alternativas, estes resíduos são colocados em aterros, exigindo a utilização de um enorme espaço de terreno reservado para este fim. Um outro aspeto negativo associado a este tipo de resíduos é a possibilidade de gerarem subprodutos que potenciam a contaminação dos solos e das águas.

Com vista à mitigação desta problemática e à criação de um material ecológico que se insira na indústria da cerâmica, desenvolveu-se este estudo laboratorial no qual se pretende conhecer algumas das propriedades associadas ao resíduo quando incorporado numa matriz argilosa. Para tal, efetuou-se a caracterização das matérias-primas, das pastas argilosas e dos provetes cerâmicos para cada percentagem de resíduo (0, 5, 10, 15 e 20%). Nas matérias-primas estudaram-se as propriedades físicas, químicas e mineralógicas. Nas pastas argilosas procedeu-se ao estudo da sua plasticidade. No total, foram elaborados 300 provetes, dos quais 60 para cada percentagem de resíduo, sujeitando-se 20 desses 60 provetes a três patamares de temperatura (900, 1000 e 1100°C) para realizar a caracterização física, química e mecânica.

Os ensaios laboratoriais demonstraram que a escória poderá vir a ser utilizada como matéria-prima secundária pois, em determinadas condições, pode beneficiar o material cerâmico. Assim, constatou-se que a sua adição melhorou a retração linear do material cerâmico quando sujeito a temperaturas de queima não superiores a 1000°C, reduziu a massa perdida após a cozedura, não interferiu na cor do material cerâmico e devido ao incremento de porosidade induzido no material, poderá ser benéfico para construção de cerâmicos com bom isolamento térmico e acústico, sendo por isso melhor a sua aplicação em interiores.

**Palavras-Chave:** Argila, RSU, escória, material cerâmico, indústria da cerâmica.





### **III. ABSTRACT**

In order to reduce the amount of materials that man considers to be a waste and with a view of their reuse, there is a necessity to make them useful for society. In this study, it is intended to reuse the ashes resulting from the incineration of urban solid wastes (USW) by trying to incorporate them into ceramic materials. As it is known, the production of this kind of waste is constantly increasing due to the industrial and population development, which results in its deposition in landfill, demanding the use of a huge space reserved for this purpose. Another negative aspect associated with this kind of waste is the possibility of generating by-products that potentiate soils and water contamination.

To mitigate this problem and to create an ecological ceramic material that can be used in the ceramic industry, this laboratory study was developed to analyze some properties associated to this residue when incorporated in clay mixtures. For this purpose, the characterization of the raw materials, clay pastes and clay bodies for each waste percentage (0, 5, 10, 15 and 20%) was carried out from the laboratory tests. Physical, chemical and mineralogical investigations were realized in the raw materials. Plasticity of the clay pastes was determined. A total of 300 clay bodies were tested, of which 60 were used for each percentage of residue, with 20 of these 60 samples being fired to 3 temperature stages (900, 1000 and 1100°C) in order to perform the physical, chemical and mechanical characterization.

The laboratory tests demonstrated that the ash can be used as a secondary raw material, and under fixed conditions, it can benefit the ceramic materials. Thus, it was found that its addition improved the ceramic shrinkage when subjected to firing temperatures not greater than 1000°C, it reduced the mass lost after firing, it didn't interfere with ceramic color and, due to the increase of the porosity of the material, may be beneficial for the construction of ceramics with good thermal and acoustic isolation, for that, they are better to apply indoors.

**Keywords:** Clays, USW, ash, ceramic material, ceramic industry.



## IV. ÍNDICE DE MATÉRIAS

I.	AGRADECIMENTOS .....	V
II.	RESUMO .....	VII
III.	ABSTRACT .....	IX
IV.	ÍNDICE DE MATÉRIAS .....	XI
V.	ÍNDICE DE FIGURAS .....	XV
VI.	ÍNDICE DE TABELAS .....	XXI
VII.	LISTA DE ABREVIATURAS / SIMBOLOGIA .....	XXIII
1	INTRODUÇÃO .....	1
2	ESTADO DA ARTE.....	5
3	ARGILA .....	7
3.1	INTRODUÇÃO .....	7
3.1.1	Breve resenha histórica .....	7
3.1.2	Origem, composição e principais propriedades.....	8
3.2	TIPOS DE ARGILA DO PONTO DE VISTA INDUSTRIAL .....	9
3.2.1	Argila Comum.....	9
3.2.2	Argila Especial .....	10
3.2.2.1	Caulino .....	11
3.3	APLICAÇÕES DA ARGILA - CERÂMICA .....	13
3.3.1	Introdução.....	13
3.3.2	Tipos de cerâmicos.....	13
3.3.3	Estudo de mercado do setor da cerâmica .....	15
4	DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS ATÉ AO RESÍDUO .....	17
4.1	RSU .....	17
4.2	ESCÓRIA .....	18
4.2.1	Processamento dos RSU até à produção da escória .....	18
4.2.2	Caraterização física .....	19
4.2.3	Composição química .....	19
4.2.4	Fases mineralógicas.....	20
4.2.5	Caracterização térmica .....	21
4.3	RESÍDUO .....	22
4.3.1	Processamento da escória até ao resíduo.....	22
5	METODOLOGIA .....	25
5.1	TRABALHOS LABORATORIAIS REALIZADOS .....	28
5.1.1	Secagem .....	28
5.1.2	Destorroamento .....	30
5.1.3	Moagem.....	30

5.1.4	Peneiração .....	31
5.1.5	Pesagem.....	32
5.1.6	Prensagem .....	33
5.1.7	Cozedura.....	35
5.2	CARATERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	36
5.2.1	Caraterização Geológica e Geográfica .....	36
5.2.2	Caraterização das fases mineralógicas .....	38
5.2.1.1	Análise por difração de raios-X.....	38
5.2.3	Caraterização química .....	39
5.2.2.1	Análise química por fluorescência de raios-X.....	39
5.2.2.2	Teor em matéria orgânica.....	39
5.2.2.3	Perda de massa por ignição (perda ao rubro) .....	40
5.2.4	Caraterização física .....	41
5.2.3.1	Distribuição dimensional das partículas (análise granulométrica por peneiração por via húmida).....	41
5.3	ENSAIO DE CARATERIZAÇÃO DAS PASTAS ARGILOSAS .....	43
5.3.1	Limites de consistência .....	43
5.4	TRABALHO LABORATORIAL REALIZADO NOS PROVETES CERÂMICOS ..	46
5.4.1	Procedimento para elaboração dos provetes.....	46
5.4.2	Ensaio de caraterização dos provetes cerâmicos secos .....	48
5.4.2.1	Retração linear verde-seco .....	48
5.4.2.2	Perda de massa verde-seco .....	48
5.4.3	Ensaio de caraterização dos provetes cerâmicos cozidos .....	49
5.4.3.1	Retração linear seco-cozido.....	49
5.4.3.2	Perda de massa seco-cozido .....	49
5.4.3.3	Análise colorimétrica .....	50
5.4.3.4	Resistência à flexão sob carga centrada .....	51
5.4.3.5	Porosidade aberta, Absorção de água e Massa volúmica aparente.....	53
5.4.3.6	Ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet .....	54
6	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	57
6.1	ENSAIOS LABORATORIAIS PARA ESTUDO PRÉVIO.....	57
6.1.1	Limites de consistência .....	57
6.1.2	Retração linear.....	62
6.1.3	Perda de massa .....	63
6.2	ENSAIOS LABORATORIAIS .....	64
6.2.1	Ensaio de caraterização das matérias-primas.....	64
6.2.1.1	Análise por difração de raios-X.....	64
6.2.1.2	Análise química por fluorescência de raios-X.....	66
6.2.1.3	Teor em matéria orgânica.....	67
6.2.1.4	Perda de massa por ignição (perda ao rubro) .....	67

6.2.1.5	Distribuição dimensional das partículas (análise granulométrica) .....	68
6.2.2	Ensaio de caracterização das pastas argilosas .....	68
6.2.2.1	Limites de consistência .....	68
6.2.3	Ensaio de caracterização dos provetes cerâmicos secos .....	74
6.2.3.1	Retração linear verde-seco .....	74
6.2.3.2	Perda de massa verde-seco .....	75
6.2.4	Ensaio de caracterização dos provetes cerâmicos cozidos .....	76
6.2.4.1	Retração linear seco-cozido.....	76
6.2.4.2	Perda de massa seco-cozido .....	76
6.2.4.1	Análise colorimétrica .....	77
6.2.4.2	Resistência à flexão sob carga centrada .....	79
6.2.4.3	Porosidade aberta, Absorção de água e Massa volúmica aparente.....	80
6.2.4.4	Ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet .....	82
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS .....	86
8	BIBLIOGRAFIA .....	91
9	ANEXOS .....	99
10	APÊNDICE .....	131



## V. ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Média de resíduos urbanos recolhidos (em 10 <sup>6</sup> toneladas e kg/habitante por ano) em Portugal (Fonte: APA, I. P. e INE, I. P.; adaptado de INE (2017)).	2
<b>Figura 2.1</b> – Vidros e vitrocerâmicos com 100% de matéria-prima, processada pela EcoInCer, em comparação com pedras naturais. (Fonte: EcoInCer).	5
<b>Figura 2.2</b> – Provetes com incorporação de 10, 20 e 30% de matéria-prima numa pasta de pavimento. (Fonte: EcoInCer).	6
<b>Figura 2.3</b> – Incorporação de 100% de matéria-prima em (A) vidrados de porcelana e adição de corantes, e (B) em pavimento cerâmico. (Fonte: EcoInCer).	6
<b>Figura 3.1</b> – Classificação dos materiais cerâmicos tendo em consideração as principais aplicações (Adaptado de Velho <i>et al.</i> , 1998).	14
<b>Figura 4.1</b> – Difração de raios-X das escórias provenientes da (A), ValorSul e (B), LIPOR (Adaptado de: Monteiro <i>et al.</i> , 2008). Abreviaturas: Q=quartzo; C=calcite; A=plagioclase; E=piroxena (enstatite); M=mica (moscovite).	21
<b>Figura 4.2</b> – Curva da análise termogravimétrica das escórias provenientes da ValorSul e LIPOR (Adaptado de: Monteiro <i>et al.</i> , 2008).	22
<b>Figura 4.3</b> – Fotografia da escória após ter sido submetidos a britagem e alguns tratamentos. É possível visualizar, na sua composição, vários tipos de vidros e algumas cerâmicas como o tijolo.	23
<b>Figura 4.4</b> – Resíduo processado pela EcoInCer (Fonte: EcoInCer).	24
<b>Figura 5.1</b> – Fluxograma ilustrativo das principais etapas no procedimento laboratorial.	27
<b>Figura 5.2</b> – Estufa utilizada para a secagem das matérias-primas e provetes cerâmicos (110°C) e das amostras dos limites de consistência (60°C).	29
<b>Figura 5.3</b> – Caulino antes, (A) e depois, (B) do destorroamento.	30
<b>Figura 5.4</b> – Moinho de anéis do DCT.	31
<b>Figura 5.5</b> – Amostra de argila vermelha (A) antes e (B) depois da moagem no moinho de anéis.	31
<b>Figura 5.6</b> – Torre de peneiros do DCT utilizada para crivar a argila vermelha constituinte dos provetes.	32
<b>Figura 5.7</b> – Balanças digitais do DCT (A) utilizada para as pesagens das massas hidrostáticas dos provetes e (B) para as pesagens das massas secas e saturadas das matérias primas e provetes.	33
<b>Figura 5.8</b> – Conjunto de equipamentos do DCT utilizados para a realização da prensagem da pasta destinada à elaboração dos provetes.	34
<b>Figura 5.9</b> – Mufla existente no DCT onde os provetes cerâmicos foram cozidos a 900, 1000 e 1100°C.	35

<b>Figura 5.10</b> – Gráfico representativo das fases envolvida durante o processo de queima. ....	36
<b>Figura 5.11</b> – Extrato da carta geológica 26-D de Caldas da Rainha, representativa do local onde foi recolhida a argila vermelha. (Adaptado de Zbyszewski & Almeida, 1960) (Apêndice I). ....	37
<b>Figura 5.12</b> – Extrato da carta geológica 26-D de Caldas da Rainha, representativa do local onde foi extraído o caulino e das várias litologias da restante região. (Adaptado de Zbyszewski & Almeida, 1960) (Apêndice I). ....	38
<b>Figura 5.13</b> – Cadinhos com as amostras de argila vermelha, caulino e resíduo, após a sua queima a 450°C.....	40
<b>Figura 5.14</b> – Cadinhos com as respetivas (A) matérias-primas e (B) misturas de solos após realização da queima a 1000°C, durante 1h. ....	41
<b>Figura 5.15</b> – Argila vermelha após a adição de água destilada para posterior realização da peneiração. ....	42
<b>Figura 5.16</b> – Peneiração húmida da solução num dos peneiros utilizados para este ensaio. ....	42
<b>Figura 5.17</b> – Concha de Casagrande da DCT onde se realizam os ensaios de medição dos limites de liquidez.....	43
<b>Figura 5.18</b> – Carta de plasticidade de Casagrande (adaptado de Gonzáles de Vallejo <i>et al.</i> , 2002). ....	45
<b>Figura 5.19</b> – Diagrama de trabalhabilidade de argilas de Bain & Highley (1979) (adaptado de Sena da Fonseca <i>et al.</i> , 2014): A, domínio ótimo e B, domínio aceitável. ....	45
<b>Figura 5.20</b> – Diagrama de Casagrande com domínios de Gippini (1969) relativos à extrusão (adaptado de Sena da Fonseca <i>et al.</i> , 2014): A, domínio ótimo e B, domínio aceitável.....	46
<b>Figura 5.21</b> – Principais etapas para a elaboração dos provetes cerâmicos: (A) realização da mistura e amassadura das matérias-primas, (B) colocação da pasta no molde, (C) prensagem da pasta, (D) remoção do excesso de pasta e (E) desenforma do provete. ....	47
<b>Figura 5.22</b> – Colorímetro (Minolta CR-400) do DCT utilizado para classificar a cor dos provetes. ....	50
<b>Figura 5.23</b> – Diagrama do sólido de cor (A) no espaço e (B) plano de tonalidades (Fonte: Machado <i>et al.</i> , 1997). ....	51
<b>Figura 5.24</b> – Modelo de espaço colorimétrico (Fonte: Ribeiro, 2012). ....	51
<b>Figura 5.25</b> – Prensa do DEC utilizada para a realização do ensaio de resistência à flexão dos provetes cerâmicos para as várias percentagens de resíduo e para as três temperatura de cozedura. ....	52
<b>Figura 5.26</b> – Autoclave do DCT utilizado no ensaio para o cálculo da porosidade aberta, absorção de água e massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos. ....	54
<b>Figura 5.27</b> – Extrator de Soxhlet do DCT utilizado para o ensaio de alteração por lixiviação do material cerâmico. ....	55



<b>Figura 5.28</b> – Espectrofotómetro de absorção atômica pertencente ao DCT utilizado para análise dos elementos presentes nas soluções após lixiviação das amostras. ....	56
<b>Figura 6.1</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura com 100% de argila. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação). ....	58
<b>Figura 6.2</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura de argila com 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação). ....	59
<b>Figura 6.3</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura de argila com 20% de resíduo. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação). ....	60
<b>Figura 6.4</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura de argila vermelha com 20% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação). ....	61
<b>Figura 6.5</b> – Índices de plasticidade para as várias misturas de pastas. ....	62
<b>Figura 6.6</b> – Difrátograma de raios-X para argila vermelha. Q, quartzo; F, feldspato potássico; A, plagioclase; C, calcite; Filo, filossilicatos; An, anatase; S, siderite. ....	65
<b>Figura 6.7</b> – Difrátograma de raios-X para o caulino. C, caulinite; Q, quartzo; M, moscovite; F, feldspato. ....	65
<b>Figura 6.8</b> – Difrátograma de raios-X para o resíduo. Q, quartzo; C, calcite; A, plagioclase; E, piroxena (enstatite); M, mica (moscovite). ....	66
<b>Figura 6.9</b> – Massa perdida (%) por ignição, a 1000°C, para cada mistura argilosa. Em (A), a mistura era composta por argila vermelha, 5% caulino e resíduo em várias percentagens. Em (B) é apresentada a massa perdida (%) para cada matéria-prima. ....	67
<b>Figura 6.10</b> – Distribuição granulométrica da argila vermelha, retida nos peneiros de (a) 250, (b) 125 e (c) 63µm e (d) passada no peneiro 63µm, ordenados da esquerda para a direita. ....	68
<b>Figura 6.11</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (escala logarítmica) para uma mistura de argila com 15% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação). ....	69
<b>Figura 6.12</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (escala logarítmica) para uma mistura de argila com 10% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado	

representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).....	70
<b>Figura 6.13</b> – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (escala logarítmica) para uma mistura de argila com 5% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).....	71
<b>Figura 6.14</b> – Índice de plasticidade para as várias percentagens de resíduo incorporadas nas misturas.....	72
<b>Figura 6.15</b> – Carta de plasticidade de Casagrande (adaptado de Gonzáles de Vallejo <i>et al.</i> , 2002) com representação aproximada dos valores ensaiados das várias misturas.....	73
<b>Figura 6.16</b> – Diagrama de trabalhabilidade de argilas (Bain & Highley, 1979) com representação dos valores ensaiados das várias misturas. <b>A</b> , domínio ótimo; <b>B</b> , domínio aceitável.....	73
<b>Figura 6.17</b> – Diagrama de Casagrande com domínios de Gippini (1969) relativos à extrusão (adaptado de Sena da Fonseca <i>et al.</i> , 2014) com representação dos valores ensaiados das várias misturas. <b>A</b> , domínio ótimo; <b>B</b> , domínio aceitável.....	74
<b>Figura 6.18</b> – Média da percentagem de retração linear após secagem dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.....	75
<b>Figura 6.19</b> – Média da percentagem de massa perdida após secagem dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.....	75
<b>Figura 6.20</b> – Média da percentagem de retração linear após cozedura dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.....	76
<b>Figura 6.21</b> – Média da percentagem de massa perdida dos provetes cerâmicos após cozedura em função da percentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.....	77
<b>Figura 6.22</b> – Fotografia de um provete representativo de cada mistura com respetiva percentagem de resíduo (0, 5, 10, 15 e 20%), submetido a cada patamar de temperatura (900, 1000 e 1100°C). Da observação macroscópica apenas é possível distinguir as diferentes luminosidades e cromaticidades de cada amostra, comparativamente a outras temperaturas de cozedura.....	78
<b>Figura 6.23</b> – Média dos parâmetros ( <b>A</b> ) $L^*$ , <i>luminosidade</i> ; ( <b>B</b> ) $a^*$ , <i>coordenada vermelho-verde</i> representativas da <i>tonalidade</i> e ( <b>C</b> ) $b^*$ , <i>coordenada azul-amarela</i> , representativa da <i>saturação</i> em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura dos provetes cerâmicos. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.....	79

<b>Figura 6.24</b> – Média da resistência à flexão (Kgf/cm <sup>2</sup> ) dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura. As barras de erro representam um desvio-padrão da média. ....	80
<b>Figura 6.25</b> – Média da porosidade aberta dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura. ....	81
<b>Figura 6.26</b> – Média da absorção de água dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura. ....	81
<b>Figura 6.27</b> – Média da massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura. ....	82
<b>Figura 6.28</b> – Perda de massa (A) absoluta e (B) acumulada (%) dos fragmentos cerâmicos em função da percentagem de resíduo por cada ciclo de alteração.....	83
<b>Figura 6.29</b> – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de alumínio ao longo dos ciclos de alteração. ....	83
<b>Figura 6.30</b> – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de silício ao longo dos ciclos de alteração. ....	84
<b>Figura 6.31</b> - Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de sódio ao longo dos ciclos de alteração. ....	84
<b>Figura 6.32</b> – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de potássio ao longo dos ciclos de alteração. ....	84
<b>Figura 6.33</b> – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de magnésio ao longo dos ciclos de alteração. Os valores referentes ao 3º ciclo foram desprezados, neste caso, pois estavam a condicionar a coerência dos resultados. ....	85
<b>Figura 6.34</b> – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de cálcio ao longo dos ciclos de alteração. ....	85



## VI. ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> – Tabela representativa das características de referência para Barro Vermelho (Adaptado de Moura & Velho (2011)).	9
<b>Tabela 3.2</b> – Classificação geral dos materiais cerâmicos (Adaptado de Parras, 1999).	15
<b>Tabela 4.1</b> – Propriedades da escória secas e britadas. (Adaptado de: Monteiro <i>et al.</i> , 2008)...	19
<b>Tabela 4.2</b> – Composição química das escórias provenientes da incineração de RSU na ValorSul e LIPOR (Adaptado de: Monteiro <i>et al.</i> , 2008).	20
<b>Tabela 5.1</b> – Planificação do número de provetes necessário tendo em conta a percentagem de resíduo e a temperatura de cozedura.	28
<b>Tabela 5.2</b> – Principais ocorrências resultantes durante o processo de queima. (Adaptado de Bogas, 2013).	36
<b>Tabela 5.3</b> – Classificação de Jenkins para categorização das amostras de solo argiloso em função da sua plasticidade (adaptado de Caputo, 1988).	45
<b>Tabela 6.1</b> – Limite de plasticidade para uma pasta com 100% de argila.	58
<b>Tabela 6.2</b> – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 5% de caulino.	59
<b>Tabela 6.3</b> – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 20% de resíduo.	60
<b>Tabela 6.4</b> – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 20% de resíduo e 5% de caulino.	61
<b>Tabela 6.5</b> – Média dos valores de retração para os 2 provetes de teste sujeitos a 900°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo, os restantes, 100% argila vermelha.	63
<b>Tabela 6.6</b> – Média dos valores de retração para os 2 provetes de teste sujeitos a 1100°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo, os restantes, 100% argila vermelha.	63
<b>Tabela 6.7</b> – Média dos valores da massa perdida para os 2 provetes de teste sujeitos a 900°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo, os restantes, 100% argila vermelha.	64
<b>Tabela 6.8</b> – Média dos valores da massa perdida para os 2 provetes de teste sujeitos a 1100°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo; os restantes, 100% argila vermelha.	64
<b>Tabela 6.9</b> – Tabela ilustrativa dos principais elementos químicos presentes na argila vermelha, no caulino e no resíduo.	66
<b>Tabela 6.10</b> – Valores da perda de massa da argila vermelha, caulino e resíduo após queima de matéria orgânica.	67

<b>Tabela 6.11</b> – Distribuição granulométrica da argila vermelha nos peneiros utilizados. ....	68
<b>Tabela 6.12</b> – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 15% de resíduo e 5% de caulino.....	69
<b>Tabela 6.13</b> – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 10% de resíduo e 5% de caulino.....	70
<b>Tabela 6.14</b> – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 5% de resíduo e 5% de caulino.....	71
<b>Tabela 6.15</b> – Valores médios de cada parâmetro obtidos da análise colorimétrica dos provetes para cada percentagem de resíduo e respetiva temperatura de cozedura. ....	78
<b>Tabela 7.1</b> – Classificação do material cerâmico mais adequado de acordo com a sua aplicação, em função da percentagem de resíduo incorporado e temperatura de cozedura. ....	88

## VII. LISTA DE ABREVIATURAS / SIMBOLOGIA

$\mu\text{m}$	– Micrómetro
$A_b$	– Absorção de água do provete
ATG	– Ensaio de análise termogravimétrica
CIE	– Comission Internationale d'Éclairage
DRX	– Difração de raios X
Eq.	– Equação
FRX	– Fluorescência de raios X
g	– Gramas
$h$	– Altura
h	– Horas
IP	– Índice de plasticidade
LL	– Limite de liquidez
LP	– Limite de plasticidade
m	– Metros
$M_{\text{hidros}}$	– Massa do provete imerso em água
ml	– Mililitros
$M_{\text{sat}}$	– Massa do provete saturado
$M_{\text{seca}}$	– Massa do provete seco
N	– Newton
NP	– Norma Portuguesa
NP EN	– Norma portuguesa que adota uma norma europeia
$p_b$	– Massa volúmica aparente do provete
PERSU	– Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos
$p_{h2o}$	– Massa volúmica da água
$PM_{\text{cozido}}$	– Perda de massa do provete após cozedura
$PM_{\text{ignição}}$	– Perda de massa por ignição
$PM_{\text{lixiviação}}$	– Perda de massa por alteração com lixiviação
$PM_{\text{seco}}$	– Perda de massa do provete após secagem
$p_o$	– Porosidade aberta do provete
$RL_{\text{seco-cozido}}$	– Retração linear seco-cozido
$RL_{\text{verde-seco}}$	– Retração linear verde-seco
RSU	– Resíduos sólidos urbanos
$T_{\text{MO}}$	– Teor em matéria orgânica
t	– Toneladas



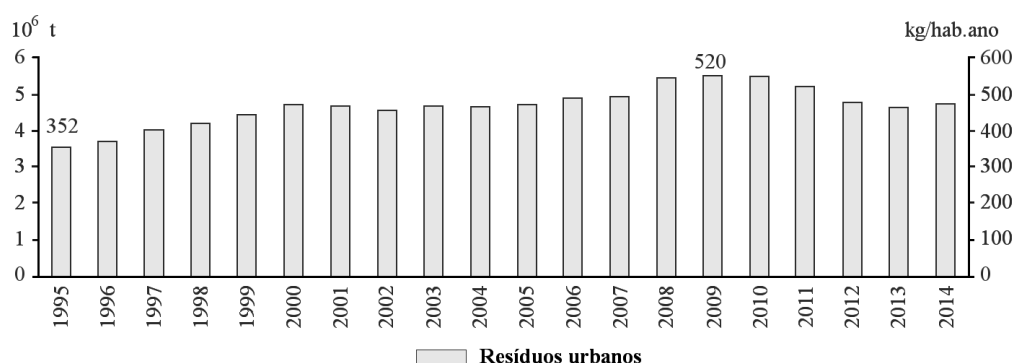


## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade tem levado a um aumento da produção de resíduos sólidos urbanos (RSU), resultantes essencialmente da atividade doméstica e comercial dos centros urbanos. Verifica-se uma grande assimetria na distribuição geográfica de produção de resíduos sólidos, estando o seu aumento associado a fatores como o desenvolvimento local, demografia e condições socioeconómicas (Russo, 2005).

Segundo dados fornecidos pelo The World Bank (2016), em “*What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*”, constata-se que a produção de RSU tem vindo a aumentar ao longo do tempo de forma descontrolada, sendo superior à própria taxa de urbanização. Atualmente, em média, cada habitante produz aproximadamente 1,2 kg/dia de RSU, perfazendo cerca de 1,3 bilhões de t/ano e estima-se que, em 2025, estes valores aumentem, passando a registar-se uma produção por habitante de 1,42 kg/dia e 2,2 bilhões de t/ano.

Segundo dados do Instituto Nacional de Estatística (INE), em Portugal, no período entre 1995 até 2014 foram gerados, em média, 4,6 milhões de t/ano de resíduos urbanos (RU). Desta análise, verifica-se que a produção de resíduos urbanos atingiu um valor máximo em 2009 (5,5 milhões de toneladas) tendo diminuindo até 2013 (Figura 1.1). De acordo com dados recentes da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), foram produzidos mais 1% de RU em 2015 comparados com 2014 (4765 milhões de toneladas), invertendo-se a tendência de decréscimo verificada em anos anteriores (APA, 2017). Segundo o INE, existe uma relação de proporção direta entre o valor da produção de resíduos urbanos e o PIB (INE, 2014). De acordo com o INE (2017), o PIB em Portugal tem seguido um desenvolvimento crescente desde 2014, podendo-se prever um aumento da produção de resíduos urbanos nestes últimos anos.



**Figura 1.1** – Média de resíduos urbanos recolhidos (em 10<sup>6</sup> toneladas e kg/habitante por ano) em Portugal (Fonte: APA, I. P. e INE, I. P.; adaptado de INE (2017)).

Tendo em conta estes dados é possível imaginar o enorme impacto ambiental e social a nível mundial, da produção destes resíduos que, na sua maioria, serão colocados em aterro. Sendo difícil a redução da produção de resíduos, surge o processo de incineração como uma das alternativas mais viáveis para tentar mitigar esse impacto.

Este processo permite reduzir de forma significativa o volume e o peso dos RSU, resultando numa redução dos custos associados ao seu transporte, manuseamento, colocação em aterro e tratamento. Da incineração dos RSU resultam escórias, cuja composição pode ser variada.

Apesar dos benefícios da incineração, o volume de escórias continua ainda elevado. Estas continuam a acumular-se, ocupando grandes áreas de terreno e constituindo impactos ambientais severos.

Sendo a indústria cerâmica um ramo do mercado bastante abrangente e multifacetado, que permite a ligação de vários materiais, dos quais os resíduos, estudou-se a capacidade de incorporação das escórias resultantes da incineração dos RSU na constituição dos cerâmicos.

Posto isto, considerando um dever do Homem enquanto cidadão de um planeta exemplar e zeloso perante a vida humana, cabe a todos nós cuidar e minimizar os impactos resultantes das nossas atividades.

Deste modo, o principal objetivo desta dissertação consiste no aproveitamento de escórias resultantes da incineração de RSU processadas pela EcoInCer, com vista à criação e estudo de um material cerâmico ecológico.

Neste estudo, o resíduo utilizado era composto por uma mistura de duas escórias, uma resultante da incineração de RSU provenientes da LIPOR II e outra da ValorSul. Este resíduo sofreu vários tratamentos realizados pela EcoInCer, nomeadamente britagem, moagem, peneiração,

desferrização, lavagens com água e também com aditivos, entre outras etapas para melhoramento das suas características quando incorporado em vidros e vitrocerâmicos.

Após estas etapas de processamento, o resíduo apresentava-se de cor acinzentada com partículas de 63  $\mu\text{m}$ . Quimicamente, este resíduo era composto essencialmente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e mineralogicamente por quartzo, calcite, mica, plagioclase e piroxena. Estas características possibilitaram a sua incorporação em outras matérias-primas, nomeadamente argila, e a construção dos provetes cerâmicos, não necessitando de se recorrer a processamentos extra. O resíduo foi adicionado aos provetes em percentagens de, 5, 10, 15 e 20%.

Para a realização de provetes cerâmicos, é fundamental a presença da argila na mistura, sendo este o elemento dominante e onde foi incorporado o resíduo. Neste estudo foram utilizadas duas argilas, uma argila vermelha e um caulino. Destas duas matérias-primas fixou-se o valor de caulino em 5% do total da argila, sendo a restante percentagem completada pela argila vermelha.

A argila vermelha, proveniente das Caldas da Rainha, distrito de Leiria, foi recolhida *in-situ*. Por este motivo, foi necessário submetê-la a um conjunto de procedimentos: secagem na estufa, moagem em moinho de anéis e peneiração na torre de peneiros de modo a atingir as características desejadas.

O caulino foi disponibilizado pela Sibelco, empresa de grande importância no domínio da indústria mineral, situada em Rio Maior, distrito de Santarém. A adição desta argila à mistura foi no intuito de melhorar as características do material cerâmico, nomeadamente, a plasticidade, a cor após a cozedura, a moldabilidade, o processo de fusão e a resistência mecânica (Gomes, 2002). Esta matéria-prima foi obtida a partir da lavagem das areias brancas de Rio Maior. O caulino foi sujeito a um conjunto de procedimentos semelhante ao da argila vermelha, optando-se pelo processo de destorroamento recorrendo ao pilão e almofariz em vez da moagem em moinho de anéis. Esta mudança deveu-se, principalmente, ao facto de uma pequena quantidade de material envolvida, não justificar o uso de um equipamento de tão grande consumo energético.

Reunidas as matérias-primas, iniciaram-se os estudos laboratoriais. Numa primeira análise, realizaram-se ensaios de caracterização das fases mineralógicas (difração de raios-X, DRX), química (análise química por fluorescência de raios-X (FRX), determinação do teor em matéria orgânica e da perda de massa por ignição) e física (distribuição dimensional das partículas).

Numa outra análise, fez-se o ensaio da pasta cerâmica com as misturas de resíduo para determinação dos limites de consistência e obter os respetivos limites de liquidez e de plasticidade. A partir destas duas medidas, calculou-se o índice de plasticidade. Estes parâmetros são necessários para a quantificação da percentagem de água, que deve ser adicionada à mistura,

para se obter a consistência ideal.

Após estes ensaios produziram-se os corpos cerâmicos para cada percentagem de resíduo a partir do processo de prensagem em moldes de gesso. Durante esse processo, 300 provetes foram sujeitos à secagem a 110°C durante 24h. Posteriormente, foram divididos em 3 grupos de 100 e sujeitos a 1h de cozedura a 900, 1000 e 1100°C, para verificar o efeito da temperatura nas propriedades do produto cerâmico.

No final deste procedimento, os provetes cerâmicos foram submetidos aos ensaios de caracterização física, química e mecânica: retração linear; perda de massa; análise colorimétrica; resistência à flexão sob carga centrada, porosidade aberta, absorção de água, massa volúmica aparente e resistência ao envelhecimento (ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet).

Com a realização dos ensaios previstos e obtenção dos respetivos resultados laboratoriais, fez-se uma interpolação e um cruzamento de dados para classificar o potencial deste material cerâmico. Deste modo, com a elaboração de um material cerâmico com este resíduo incorporado, para além de se contribuir para a sustentabilidade ambiental, proveniente do escoamento do resíduo, também se torna possível a redução dos custos do seu fabrico, dado que parte da constituição do cerâmico passa a ser composta por um material sem valor comercial.

## 2 ESTADO DA ARTE

Nos últimos anos têm-se realizado estudos no âmbito do reaproveitamento de resíduos, provenientes das mais diversas atividades, cuja solução passou pela sua adição na composição do material cerâmico. Assim, destacam-se os seguintes resíduos já estudados: lamas provenientes do tratamento de águas residuais industriais (Weng *et al.*, 2003), terra utilizada na filtração e subproduto da glicerina produzidos em plantas para obtenção de biodiesel (Eliche-Quesada *et al.*, 2012), lamas resultantes da serragem do mármore de Estremoz (Sena da Fonseca *et al.*, 2013), casca de arroz (Görhan & Şimşek, 2013), borras de café (Sena da Fonseca *et al.*, 2014), cinzas de fundo provenientes da queima de carvão (Sena da Fonseca *et al.*, 2015) e lamas carbonatadas (Martins, 1996; Cândido, 2017).

De acordo com a pesquisa realizada acerca da escória resultante da incineração de resíduos sólidos urbanos, verificou-se que ainda não existem soluções viáveis para o seu reaproveitamento, sendo a sua colocação em aterro a única alternativa. Apesar disso, a EcoInCer, como negócio pretende tratar, valorizar e comercializar esse resíduo como matéria-prima para as indústrias cerâmica, vidreira e cimenteira e tem realizado estudos para tentar solucionar esse problema. Até ao momento, foram produzidos vidros e vitrocerâmicos com 100% de matéria-prima (Figura 2.1), provetes com incorporação de 10, 20 e 30% de matéria-prima numa pasta de pavimento (Figura 2.2), vidrados de porcelana com 100% de matéria-prima incorporada e vidrado com 100% de matéria-prima aplicado em pavimento cerâmico (Figura 2.3)<sup>1</sup>.

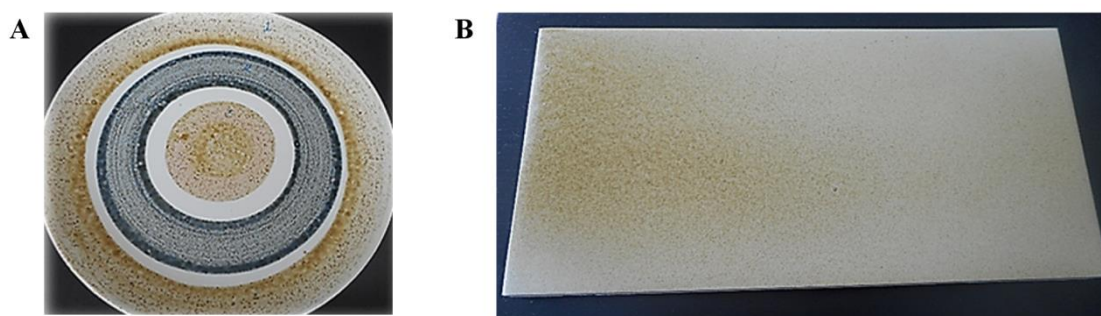


**Figura 2.1** – Vidros e vitrocerâmicos com 100% de matéria-prima, processada pela EcoInCer, em comparação com pedras naturais. (Fonte: EcoInCer).

<sup>1</sup> Informação gentilmente cedida em 2016 pelo Eng.º Filipe Davim, representante da EcoInCer



**Figura 2.2** – Provetes com incorporação de 10, 20 e 30% de matéria-prima numa pasta de pavimento. (Fonte: EcoInCer).



**Figura 2.3** – Incorporação de 100% de matéria-prima em (A) vidrados de porcelana e adição de corantes, e (B) em pavimento cerâmico. (Fonte: EcoInCer).

Assim, com a realização do presente estudo, pretende-se alargar o conhecimento deste resíduo no âmbito da indústria cerâmica, nomeadamente, na tentativa da sua utilização como produto secundário. Deste modo, elaboraram-se misturas com 5, 10, 15 e 20% de resíduo em peso com uma argila vermelha e caulino, para a construção de provetes cerâmicos prensados por via semi-seca. Por sua vez, esses provetes foram ensaiados, de modo a estudar o efeito do resíduo nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

## 3 ARGILA

### 3.1 INTRODUÇÃO

#### 3.1.1 Breve resenha histórica

Ao longo da história da Humanidade, os recursos geológicos marcaram a sua presença em diversas obras realizadas pelo Homem, de modo a poderem satisfazer algumas das suas necessidades. Assim, destaca-se a argila como sendo um desses recursos, que por apresentar boa plasticidade permite ser facilmente moldada e obter a forma pretendida. O termo “**argila**” teve origem numa primeira fase na palavra grega “*argilos*” e mais tarde na palavra “*argilla*”, derivada do latim (Gomes, 2002).

Ao longo da evolução do Homem foram sendo descobertas algumas das potencialidades deste recurso quando adicionado com água e após a sua secagem, permitindo a construção de barreiras de defesa contra o clima e os predadores (Alvarez, 2007), de estruturas semelhantes a cabanas, criação de amuletos com formas de animais (Bormans, 2004) e estátuas (Carter & Norton, 2007), produção de objetos para armazenamento de água e de alimentos (Händle, 2007), entre outros. Devido à utilização da argila como material preferencial nas comunidades do Neolítico, esta Era foi considerada, por Stevanović (1997), como o período da “**Idade da Argila**”.

A descoberta desta matéria-prima aliada à sua cozedura foi fundamental para a criação da “**cerâmica**”, material mais resistente e complexo (Alvarez, 2007). O termo “cerâmica”, deriva da palavra grega “*kéramos*” (Washburn *et al.*, 1920) e representa a arte de queima de produtos constituídos por argila (Carter & Norton, 2007).

Inicialmente os primeiros objetos cerâmicos foram feitos com argilas ricas em ilite, pois as temperaturas de queima eram significativamente baixas, devido à baixa gama dos fornos. Com o desenvolvimento dos fornos foi possível a utilização de argilas mais refratárias e o fabrico de louças e produtos parcialmente vidrados, permitindo obter materiais cerâmicos mais impermeáveis e com maior resistência (Gomes, 1988).

Com o desenvolvimento industrial, a cerâmica começou a abranger outros produtos para além da argila, cujo processamento se desenrola de forma idêntica (Carter & Norton, 2007).

Atualmente, com o aperfeiçoar da tecnologia, a argila não só é utilizada na cerâmica estrutural para o fabrico de telhas e tijolos (Gomes, 1988), como também na denominada cerâmica avançada em produtos de engenharia veicular e automóvel e da engenharia de processos e em materiais eletrônicos, ortopédicos e odontológicos (CeramTec, 2017).

### 3.1.2 Origem, composição e principais propriedades

De acordo com diversos autores (Gomes 1988, Lagaly & Bergaya 2006, Reeves *et al.* 2006, Boch & Nièpce 2007, Murray 2007), não existe apenas uma definição válida para o termo “**argila**”. O conceito tem vindo a ser reformulado e melhorado com o desenvolvimento da indústria. Gomes (1988) refere que existem várias terminologias a ela associadas, de acordo com a formação profissional ou da área de trabalho da pessoa em questão. Assim, indica que, para um **ceramista**, a argila é um material que, quando misturado com água, se torna plástico e, após a queima, se torna duro; para um **sedimentólogo**, é um material cujas partículas são de dimensão igual ou inferior a 2µm; para um **mineralogista**, trata-se de um grupo de minerais de granulometria muito fina pertencente aos filossilicatos. Segundo Boch & Nièpce (2007) a argila é um material muito singular pois, quando hidratada, torna-se plástica e, quando seca, torna-se rígida. Após reidratação volta ao estado plástico. O mesmo não se verifica após a cozedura, onde adquire uma forma rígida permanente.

Assim, segundo Gomes (1988), a argila é uma rocha constituída, na sua essência, por minerais argilosos, também designados de **argilominerais**, podendo conter minerais não argilosos, vestígios de matéria orgânica e outras impurezas e, é caracterizada fisicamente por apresentar uma granulometria inferior aos 2µm, pela sua plasticidade aquando a adição de água e ainda pela mudança de estado após a secagem e cozedura onde adquire consistência e rigidez.

Os minerais argilosos pertencem ao grupo dos **filossilicatos**, maioritariamente **aluminossilicatos hidratados**, responsáveis por conferir plasticidade à argila e o seu endurecimento após a secagem ou cozedura (Gomes, 2002). Velho *et al.* (1998) mencionam que a argila, para além de conferir plasticidade à pasta, melhora também a sua trabalhabilidade e coesividade e no que respeita à sua aplicação nos cerâmicos favorece a sua resistência mecânica a seco e a cozido. Dos argilominerais existentes, destacam-se a **caulinite**, a **montmorilonite** e a **ilite**, minerais muito utilizados na composição dos materiais cerâmicos tradicionais devido aos benefícios a eles associados.

Numa classificação mais direcionada às suas aplicações derivadas das suas propriedades, Gomes (2002) classifica a argila como uma rocha de granularidade fina, de interesse do ponto de vista industrial, nomeadamente após ser submetida a tratamentos de classificação e concentração, considerando-se em termos simples uma rocha industrial e em termos comerciais um mineral industrial.



De acordo com os processos de formação, Gomes (1988), classifica a argila, em **argilas residuais** e **argilas sedimentares**, e por outro lado, segundo as características e propriedades específicas e as aplicações na indústria, em **caulino**, “*ball clay*”, “*fire clay*”, **bentonite**, “*fuller’s earth*” e **argila comum**. Mais recentemente, Velho *et al.* (1998) e Moura & Velho (2011) subdividiram as argilas do ponto de vista industrial em dois tipos, as **argilas comuns** e as **argilas especiais**.

## 3.2 TIPOS DE ARGILA DO PONTO DE VISTA INDUSTRIAL

Como foi mencionado anteriormente, tanto Velho *et al.* (1998) como Moura & Velho (2011), classificam a argila do ponto de vista industrial em dois grandes grupos, as argilas comuns e as argilas especiais. De acordo com Velho *et al.* (1998) é possível ainda classificar as argilas de acordo com as aplicações tecnológicas e as propriedades específicas de cada tipo, ou seja, relacionando-as com o valor económico dos produtos com elas realizados.

### 3.2.1 Argila Comum

A argila comum ou vulgarmente designada “**argila vermelha**” corresponde ao grupo das argilas mais abundantes, tratando-se de uma matéria-prima de grande importância no domínio da indústria cerâmica do Barro Vermelho e um constituinte chave no sector da construção civil. Para o efeito este material deve possuir um conjunto de características específicas (Moura & Velho, 2011; Tabela 3.1).

**Tabela 3.1** – Tabela representativa das características de referência para Barro Vermelho (Adaptado de Moura & Velho (2011)).

Caraterísticas		Valor de Referência	Observações
Granulometria		Varia com: Tipo de matéria-prima Tipo de preparação	Via húmida <1 mm Via seca <0,5 mm
Retração	Verde/Seco	Max: 7%	Determinam o tipo de secagem e cozedura
	Seco/Cozido	Max: 1%	
Resistência	Seco	Min: 50kg/cm <sup>2</sup>	Fabrico de telhas requer valores mais elevados
	Cozido	Max: 100kg/cm <sup>2</sup>	
Absorção de água		Max: 15%	Em telhas <10%
Cor após cozedura		Laranja a vermelho	
Sulfuretos		Preferencialmente inexistente	Caso ocorram em quantidade podem ser atenuados
Carbonatos			
Sulfatos			
Outros sais solúveis			

O mesmo autor elaborou uma classificação da **argila comum**, de acordo com a finalidade da sua utilização, em olaria ou no fabrico de telha e tijolo (cerâmica estrutural).

A **argila para olaria** apresenta boa plasticidade, o que facilita a sua trabalhabilidade, sendo por isso utilizada em cerâmica ornamental de terracota. A gama de cores associadas a este tipo de argila é bastante abrangente, destacando-se a cinzenta, castanha ou castanha avermelhada. No que concerne à composição desta argila, sabe-se que é constituída por vários minerais argilosos, destacando a caulinite, a ilite, a montmorilonite, a clorite e a vermiculite e por minerais não argilosos como o quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro. Sabe-se ainda que os teores de alumina são baixos (15-25%) e que os de óxido de ferro são baixos a médios (<10%) (Moura & Velho, 2011).

Após cozedura a cor do material cerâmico pode-se alterar ligeiramente variando entre cinzento e amarelo-ocre, castanho ou vermelho-tijolo, em função das percentagens de alguns minerais presentes e da atmosfera oxidante do forno. A intensidade do tom avermelhado conferido ao material depende diretamente do aumento da temperatura de cozedura a que este é sujeito, sendo este caso válido apenas para temperaturas inferiores a 950°C. Contudo, caso a temperatura de queima seja ultrapassada, pode ocorrer o escurecimento do cerâmico. Elevados teores em óxido de cálcio (CaO) e óxido de manganésio (MgO), após a queima, favorecem o aparecimento de uma cor amarelo-ocre (Moura & Velho, 2011).

A **argila para telha e tijolo** possui na sua constituição significativas quantidades de silte e areia, contrapondo-se ao teor da fração argilosa, que é considerado baixo. Assim, a sua plasticidade é inferior à argila anteriormente referida. Ainda assim, é possível a sua moldagem. As cores apresentadas por esta argila são também muito diversificadas, variando entre preto, cinzento, castanho, vermelho, verde e amarelo. Relativamente à sua composição, esta pode conter quartzo, feldspato, mica, fragmentos líticos, calcite e dolomite, gesso, pirite e marcassite, hematite e goethite, matéria carbonosa e minerais argilosos (ilite, montmorilonite, clorite, entre outros). Esta argila possui teores elevados de vários óxidos de elementos maiores, nomeadamente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO e  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . A presença de ferro e de metais promove o processo de vitrificação dos corpos cerâmicos (Moura & Velho, 2011).

Após cozedura inferior a 950°C, o material cerâmico apresenta cor avermelhada, principalmente devido à presença de ferro. Por outro lado, essa tonalidade avermelhada pode ser significativamente atenuada, caso a argila seja calcária, pela ocorrência da reação entre o cálcio e o ferro (Moura & Velho, 2011).

### 3.2.2 Argila Especial

Segundo Moura & Velho (2011), a **argila especial**, é uma argila secundária e, em comparação com a argila comum, ocorre em depósitos mais pontuais e de menor dimensão. Esta possui uma

composição mineralógica mais simples, traduzindo-se em propriedades muito próprias que a tornam muito utilizada na indústria da cerâmica branca. Esta matéria-prima apresenta cor azulada ou negra, capacidade de manter a resistência a altas temperaturas (refratária), cor branca após a cozedura e alta resistência mecânica em cru. Em contrapartida, por possuir elevada plasticidade, condiciona a sua trabalhabilidade e a sua retração, sendo necessária a adição de outras matérias-primas.

De acordo com Gomes (2002) existem várias argilas especiais, das quais o **caulino**, a **bentonite**, a “*ball clay*”, a “*fire clay*”, e as **argilas fibrosas**, cada uma delas conferindo características próprias ao material cerâmico.

### 3.2.2.1 Caulino

O **caulino** é uma rocha industrial, que, devido à presença de óxidos de ferro e de titânio, apresenta cor branca ou aproximadamente branca, quer em estado natural, quer após a cozedura. Do ponto de vista químico, comporta-se como um material inerte para uma banda alargada de valores de *pH*. Para além disso não é abrasivo e apresenta baixa condutividade térmica e elétrica (Moura & Velho, 2011).

Segundo Moura & Velho (2011), a **caulinite** é o mineral mais representativo no caulino, cuja fórmula estrutural  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , corresponde à seguinte composição percentual: 13.96% de  $\text{H}_2\text{O}$ ; 39.50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 46.54% de  $\text{SiO}_2$ . Este argilomineral pertence à classe dos silicatos de alumínio hidratados e possui estrutura lamelar, formada por uma folha tetraédrica de  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  ligada a uma folha octaédrica de  $\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$  numa simples camada estrutural. Por sua vez, cada camada estrutural está agregada a uma folha tetraédrica  $\text{SiO}_2$  e a uma folha octaédrica  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . A estrutura deste mineral torna o caulino uma rocha resistente ao ataque químico por parte de vários líquidos corrosivos, comportando-se como um inerte neste tipo de meios. Esta propriedade enaltece a sua importância do ponto de vista industrial.

Dos minerais associados aos óxidos de titânio destaca-se a anatase. No entanto, associados aos óxidos de ferro estão a goethite, magnetite e hematite. A presença de pirite pode representar a existência de matéria orgânica e de quartzo e, deste modo, condicionar a abrasividade do caulino.

O caulino pode ser classificado, de acordo com a sua génese, em residual ou primário e sedimentar ou secundário (Moura & Velho, 2011). Os residuais podem ser subdivididos em hidrotermais e de meteorização. Nos hidrotermais os feldspatos decompõem-se, os metais alcalinos e alcalinoterrosos hidrolisam-se sendo eliminados em solução e a sílica e a alumina residuais sofrem transformação de forma a originar a caulinite e ou halosite. Para os caulinos originados por meteorização, o principal agente de alteração é a água proveniente da chuva ou circulante à

superfície. A presença de água leva à hidratação dos silicatos de alumínio e, por sua vez, à remoção dos respetivos elementos químicos mais instáveis, originando-se a caulinite.

Os caulinos residuais surgem sob a forma de camadas ou veios. Estes são, regra geral, provenientes de rochas ígneas ácidas ou intermédias, granulares, ricas em feldspatos e pobres em ferro, tais como granitos, sienitos, pórfiros, gnaisses e diques pegmatíticos.

O caulino sedimentar, origina-se com a deposição do caulino em pântanos, lagos e mares, após a sua remoção e transporte do local da sua origem, através da ação da água e do vento. Esse transporte é realizado em suspensão e, por sua vez, a sua deposição ocorre de forma mecânica. Dado que a caulinite tem granulometria muito fina, geralmente constituindo depósitos de grande extensão, e sendo obtida por um processo de concentração e refinamento natural, apresenta um elevado interesse do ponto de vista industrial.

O mesmo autor refere ainda que em Portugal, a **caulinite** se concentra numa área geográfica relativamente limitada, entre Viana do Castelo e Peniche, apesar da enorme quantidade de granitos e rochas granitóides aí existentes.

Relativamente à sua produção e reservas, pode-se afirmar que Portugal é um país rico neste recurso. No entanto, a qualidade do caulino existente em Portugal é baixa, quando comparativamente com a do Brasil, dos EUA e do Reino Unido. A principal utilização do caulino em Portugal é na indústria da cerâmica, correspondendo a aproximadamente 90% do total produzido. Em Portugal, devido aos extensos afloramentos de caulino, pode-se assegurar que este recurso é praticamente ilimitado (Moura & Velho, 2011).

Segundo Gomes (2002) e Murray (2007), o caulino apresenta características importantes para a aplicação na indústria cerâmica, nomeadamente, a plasticidade, a resistência mecânica em verde e em cozido, a cor após a queima, a refratariedade e a moldabilidade, sendo utilizado particularmente na porcelana, na faiança, na louça sanitária, nos isoladores elétricos e nos refratários silico-aluminosos. Deste modo, na tentativa de otimizar o material cerâmico decidiu-se adicionar esta matéria-prima na constituição dos provetes em estudo numa proporção de 5% do total da argila. Não se realizou numa percentagem superior a 5% dado o seu valor comercial ser superior ao da argila vermelha, o que encarece a produção do cerâmico e ainda pelo facto de, para percentagens superiores a 20%, poder condicionar as propriedades do cerâmico (Vida *et al.*, n.d.).

### 3.3 APLICAÇÕES DA ARGILA - CERÂMICA

#### 3.3.1 Introdução

De entre um vasto número de produtos naturais e minerais, Velho *et al.* (1998) e Gomes (2002) consideram a argila como um dos que tem maior número e diversidade de aplicações. Assim, é possível enumerar algumas das aplicações onde a argila pode ser inserida: cerâmica, cimento “Portland”, papel, borrachas, plásticos e tintas plásticas, metalurgia, lamas de sondagem, agregados leves, absorventes, impermeabilizações, confinamentos e selagens, pelotização de rações e minérios, fibra de vidro e refratários (Gomes, 1988; Velho *et al.*, 1998). Segundo os mesmos autores, a indústria cerâmica é a que apresenta maior peso de entre as aplicações referidas.

Neste capítulo são abordadas as principais finalidades da **argila comum** no contexto desta dissertação, relacionado com a indústria cerâmica.

A **cerâmica** é um ramo amplamente abrangente da indústria da argila, que permite a criação de materiais de grande versatilidade no que respeita a aplicações no mercado e, que se deve, em grande parte à variedade de matérias-primas argilosas disponíveis na natureza. De um modo geral, os produtos cerâmicos apresentam grande durabilidade e, em muitos casos, permitem a sua reciclagem (Heitor *et al.*, 2012).

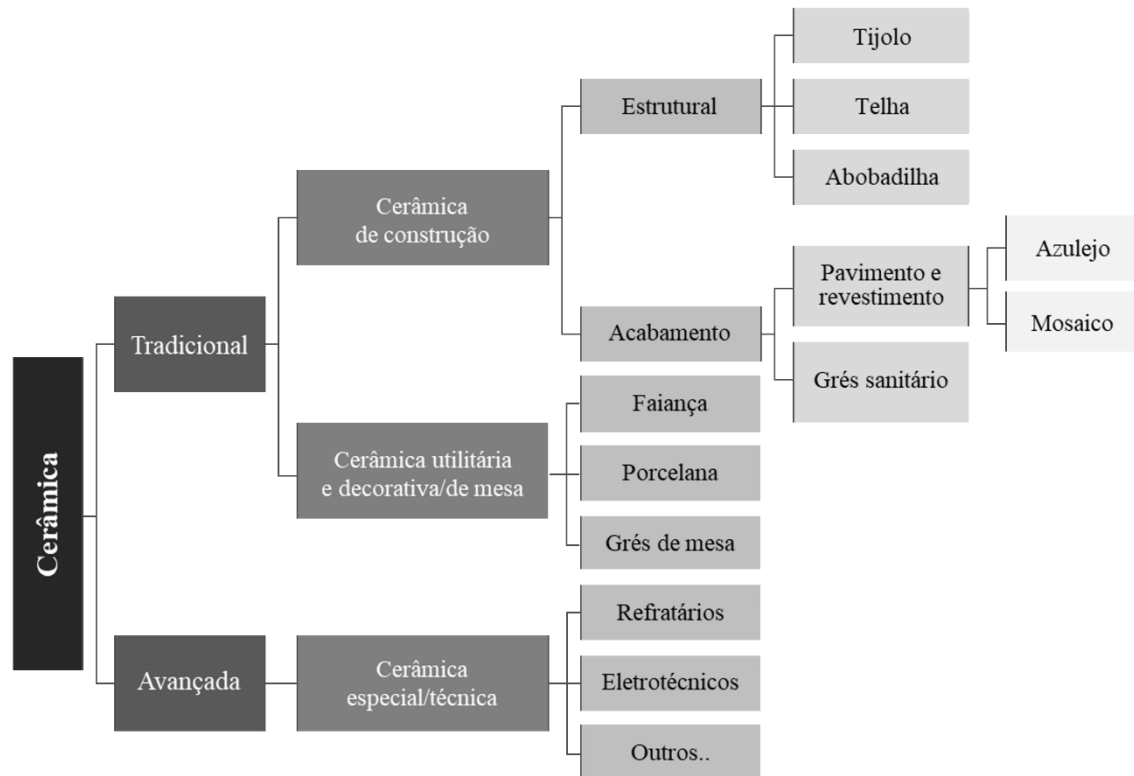
Segundo Munz & Fett (1998), os materiais cerâmicos possuem propriedades muito particulares e atrativas, comparativamente a outros materiais nomeadamente: baixa condutividade elétrica e térmica, baixa densidade, elevada resistência a altas temperaturas, resistência ao desgaste e à corrosão e propriedades físicas específicas (ópticas, elétricas e magnéticas). Contudo os materiais cerâmicos apresentam também algumas desvantagens, tais como: baixa resistência à tração, relativa fragilidade quando sujeitos a determinadas tensões ou a condições ambientais negativas. Deste modo, de forma a avaliar algumas dessas propriedades e inferir acerca das suas possíveis aplicações no mercado, é necessário a realização de ensaios laboratoriais (Capítulo 5).

#### 3.3.2 Tipos de cerâmicos

A grande representatividade de parâmetros associados aos cerâmicos dificulta a definição de uma única classificação entre vários autores.

O material cerâmico pode ser subdividido em **material cerâmico tradicional ou clássico** e **material cerâmico avançado ou técnico** (Figura 3.1) (Velho *et al.*, 1998). Tendo em conta o campo de aplicação e parâmetros como o grau de porosidade, presença ou não de vidrado, cor e tipologia das matérias-primas, é possível subdividir os materiais cerâmicos tradicionais em **cerâmica de construção** e **cerâmica utilitária e decorativa ou de mesa**. A cerâmica de

construção subdivide-se em **cerâmica estrutural**, para elaboração de tijolos, telhas e abobadilhas, e em **cerâmicos de acabamento**, para **pavimentos e revestimentos** (azulejos e mosaicos) e para **sanitária** (grés sanitário). A **cerâmica utilitária e decorativa** é utilizada para elaboração de faiança, porcelana e grés de mesa. A cerâmica avançada permite a realização de materiais **cerâmicos técnicos**, tais como, refratários e eletrotécnicos (Figura 3.1).



**Figura 3.1** – Classificação dos materiais cerâmicos tendo em consideração as principais aplicações (Adaptado de Velho *et al.*, 1998).

Também Parras (1999) elaborou uma classificação genérica para os cerâmicos, readaptada mais tarde por Gomes (2002) (Tabela 3.2), onde considera o tipo de material cerâmico, a ausência ou presença de revestimento vidrado, a cor da pasta, o campo de aplicação, a gama de cozedura e a matéria-prima como parâmetros-chave dessa categorização.

Mais tarde Gomes (2002), tendo em conta os tipos industriais de argilas comuns, classificou-as, de acordo com a sua utilização, em **argilas para cerâmica estrutural** (“*brick-clay*”), com a qual se elaboram abobadilhas, mosaicos, telhas, tijoleiras e tijolos e em **argila para olaria** (“*pottery-clay*”), com a qual se executa a cerâmica utilitária de terracota. O mesmo autor menciona ainda que a cerâmica estrutural é constituída por dois grandes grupos, os tijolos e telhas e os pavimentos e revestimentos cerâmicos. Este tipo de cerâmica é utilizada principalmente no ramo da construção civil, cuja aplicação e respetivas características deste material, estão dependentes do tipo de matéria-prima, dos tipos de processamento e de fabrico e do processo de cozedura.

**Tabela 3.2** – Classificação geral dos materiais cerâmicos (Adaptado de Parras, 1999).

Tipo de Material	Revestimento	Cor da pasta	Classe de cerâmica	Campo de aplicação	Gama de cozedura	Matéria-prima
<b>Poroso</b>	<b>Sem vidrado</b>	Pasta corada	Cerâmica estrutural e/ou olaria	Tijolo e Telha	900-1000°C	Margas calcárias e argilosas; argilas; calcários-ferruginosos
			Refratários	Tijolo e peças para construção de fornos industriais	Depende da matéria-prima usada	Argilas refratárias; hidróxidos de Al
	<b>Com vidrado</b>	Pasta branca	Louça	Tijolo para a construção de fornos	1200-1250°C	Argilas brancas
		Pasta corada	Ladrilhos	Pavimentos e revestimentos cerâmicos	920-980°C	Argilas calcárias e ferruginosas
		Pasta branca	Louça	Tijolo para pavimentação e revestimento	900-1000°C 1250-1280°C	Argila branca com feldspato, quartzo e carbonatos
		Pasta corada	Grés	Pavimento de grés vermelho	950-1100°C	Argila branca com feldspato, quartzo
<b>Não poroso</b>	<b>Sem vidrado</b>	Pasta branca	Porcelana	Material para odontologia	1200°C	Argilas cauliníticas feldspáticas
		Pasta corada	Grés	Pavimentos recipientes resistentes ao ácido	1100-1300°C	Argila branca com feldspato, quartzo
	<b>Com vidrado</b>	Pasta branca	Porcelana	Membranas isoladoras de alta e baixa tensão elétrica	1200-1600°C	Argilas cauliníferas com quartzo e feldspato; materiais fosfatados e cordieríticos

### 3.3.3 Estudo de mercado do setor da cerâmica

Segundo dados revelados pela *PricewaterhouseCoopers* (PwC, 2016), a indústria da cerâmica assume um papel importante na economia mundial tendo vindo a desenvolver-se ao longo do tempo, constatando-se um aumento global da dimensão deste mercado. Como já foi referido anteriormente este setor encontra-se subdividido em 5 subsectores: cerâmica estrutural, cerâmica de pavimentos e revestimentos, cerâmica de louça sanitária, cerâmica utilitária e decorativa (cerâmica de mesa) e cerâmica especial. Destes subsectores, em termos nacionais e referente ao

ano 2014, o que apresenta maior número de empresas é a cerâmica utilitária e decorativa, seguindo-se por ordem decrescente a cerâmica de pavimentos e revestimentos, a cerâmica de louça sanitária, a cerâmica estrutural e por último as cerâmicas especiais. Relativamente ao número de trabalhadores, destaca-se, de igual modo, a cerâmica utilitária e decorativa, seguindo-se a cerâmica estrutural, a cerâmica de pavimentos e revestimentos, as cerâmicas especiais e a cerâmica de louça sanitária.

Dados relativos a 2015, apontam que esta indústria representa cerca de 0,5% do Produto Interno Bruto (PIB). Ainda referente aos estudos realizados pela PwC (2016), foi possível identificar que em 2015 a China dominou o mercado das exportações em praticamente todos os subsectores da cerâmica. No que respeita ao mercado das importações foram o EUA e a Alemanha, os países em destaque nesse ano.

Em Portugal, dados da Associação Portuguesa da Indústria de Cerâmica (APICER) referentes a 2011, colocam por ordem crescente Aveiro, Leiria, Lisboa e Coimbra como sendo as zonas onde há maior volume de negócio por localização geográfica. No mesmo estudo realizado o setor da cerâmica destacou-se como um dos que apresentou maior taxa de cobertura das importações pelas exportações de entre os existentes na indústria transformadora portuguesa (Portal da Cerâmica, 2012).



## 4 DOS RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS ATÉ AO RESÍDUO

Segundo o Decreto-Lei n.º 178 de 2006, de 5 de setembro, é considerado **resíduo** “qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos (...)”.

Assim, por se considerar um resíduo algo sem importância ou valor comercial, é de realçar a grande necessidade de os valorizar, nomeadamente, através da reciclagem e da reutilização destes materiais.

Segundo a Lista Europeia de Resíduos (LER, 2014) é possível identificar 20 tipos de resíduos, entre os quais, os resíduos sólidos urbanos (RSU).

Neste capítulo será abordada a problemática associada a este tipo de resíduos, alguns dos processos envolvidos na transformação da escória e ainda a sua caracterização. Essencialmente, pretende-se tornar os resíduos sólidos urbanos num produto cujas características constituam uma inovação do ponto de vista ambiental, visando a sua transformação num material com valor no mercado, deixando assim de constituir um problema para a sociedade atual.

### 4.1 RSU

Segundo o Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, são apenas considerados resíduos urbanos “os resíduos provenientes de habitações, bem como outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes aos resíduos provenientes de habitações”.

Quanto à sua constituição, pode abranger um vasto leque de materiais, nomeadamente, vidros, metais ferrosos e não ferrosos, matéria orgânica, plásticos e papel, podendo ser ou não reciclados. Os resíduos, cuja reciclagem não é possível, são designados por indiferenciados e têm como destino final a sua deposição em aterro sanitário (Moreno & Costa, 2009).

Apesar dos RSU serem abrangidos pelo Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU II), que visa a sua prevenção, reciclagem, valorização e consequentemente, a minimização da sua deposição em aterro, continua a existir um grande impacto derivado da sua produção (APA, 2016). Esses impactos passam pela necessidade de criar aterros, o que requer a expropriação de grandes extensões de terrenos e, devendo ser seguidas as regras estabelecidas

pelo Decreto-Lei n.º 88/2013, de 9 de julho. Constituem ainda impactes ambientais a emissão de odores, a contaminação dos solos e das águas (Gouveia, 2012), que, por sua vez, exigem gastos acrescidos, especialmente causada pela produção, captação e tratamento de lixiviados, pela remoção e ou tratamento dos terrenos contaminados, pela possível recolha, tratamento e valorização do biogás e ainda pela monitorização exigida à obra de modo a evitar e minimizar ao máximo possíveis danos já referidos.

Por forma a mitigar alguns dos impactes derivados ao enorme volume de resíduo produzidos, que por si só requer a criação de aterros com grande extensão, surge assim o processo de incineração, que vem reduzir o seu volume em aproximadamente noventa por cento (90%) bem como diminuir o respetivo peso e a periculosidade a eles associados. Para além disso possibilita a obtenção de energia elétrica a partir da energia calorífica gerada pelo processo (Bontoux, 1999).

## **4.2 ESCÓRIA**

### **4.2.1 Processamento dos RSU até à produção da escória**

Os RSU são produzidos pelo Homem, no decorrer das suas atividades cotidianas, que por sua vez, são depositados em contentores disponibilizados pelos vários municípios, sendo posteriormente recolhidos pelas respetivas entidades competentes. A partir desta fase, os resíduos são conduzidos para a central de recolha e processamento onde ocorre uma série de etapas para separação e triagem. Após essas etapas o resíduo não reaproveitado segue para incineração (Netresíduos, 2013).

Em Portugal Continental, este processo, pode ser realizado nas duas incineradoras nacionais, LIPOR (Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto) e Valorsul (Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos da Área Metropolitana de Lisboa (Norte)).

O processo da incineração dos RSU passa pela queima, destes resíduos em fornos próprios, a altas temperaturas (1400-1500°C), obtendo-se no final deste processo uma **escória** (cinza de fundo). Segundo Niessen (2002), este procedimento apresenta uma panóplia de benefícios, nomeadamente, uma redução do volume de resíduo, eliminação de possíveis agentes patogénicos e, mitigação dos impactes ambientais derivados das emissões de gases produzidos durante a incineração quando comparativamente aos emitidos em aterro. Apesar destes aspetos, este processo pode também apresentar algumas desvantagens, tais como o custo da operação, impactes ambientais associados, necessidade de supervisão qualificada e riscos relacionados com o processo de combustão.

Após a incineração, a escória apresenta cor acinzentada, sendo composta por uma mistura heterogénea de matéria mineral, vidro, metais ferrosos e não ferrosos e vestígios de matéria orgânica. Possui ainda uma grande porosidade, uma vasta gama de granulometrias compreendida

desde a ordem dos micrómetros até aproximadamente 4 centímetros e considera-se friável. Em termos comparativos, sabe-se que a incineração de aproximadamente uma tonelada de RSU equivale à produção de 300kg de escória.<sup>2</sup>

Segundo dados fornecidos pela Valorsul (2017), por ano, é possível incinerar aproximadamente 600.000 t de RSU, e de acordo com dados da LIPOR II (2017) essa quantidade ronda as 400.000 t de RSU.

#### 4.2.2 Caraterização física

A caraterização física da escória passou pela determinação do valor médio das suas partículas e da sua densidade, sendo possível visualizar esses valores na Tabela 4.1 (Monteiro *et al.*, 2008). Esta caraterização é um aspeto importante, na medida em que estes parâmetros influenciam a reatividade da escória e podem condicionar o material cerâmico.

**Tabela 4.1** – Propriedades da escória secas e britadas. (Adaptado de: Monteiro *et al.*, 2008).

Propriedades físicas	Escórias	
	ValorSul	LIPOR
Tamanho médio das partículas (µm)	310	134
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	2,65	2,47

#### 4.2.3 Composição química

Relativamente à composição química das escórias, sabe-se que é de relativa complexidade, tendo sido comprovada, através do método de Fluorescência de raios X (FRX). Este método permitiu concluir que os óxidos mais abundantes são SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>O e que os restantes estão presentes em níveis típicos aos de outras cinzas (Tabela 4.2).

Desta análise destaca-se o elevado teor em óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que, por sua vez, se apresenta como um inconveniente para este resíduo, visto poder influenciar a cor do cerâmico após cozedura (Oliveira, 2000), o processo de nucleação e crescimento dos cristais nos vitrocerâmicos (Cadioli & Baitelo, 2009) e a transparência nos vidros (Alves, 2005).

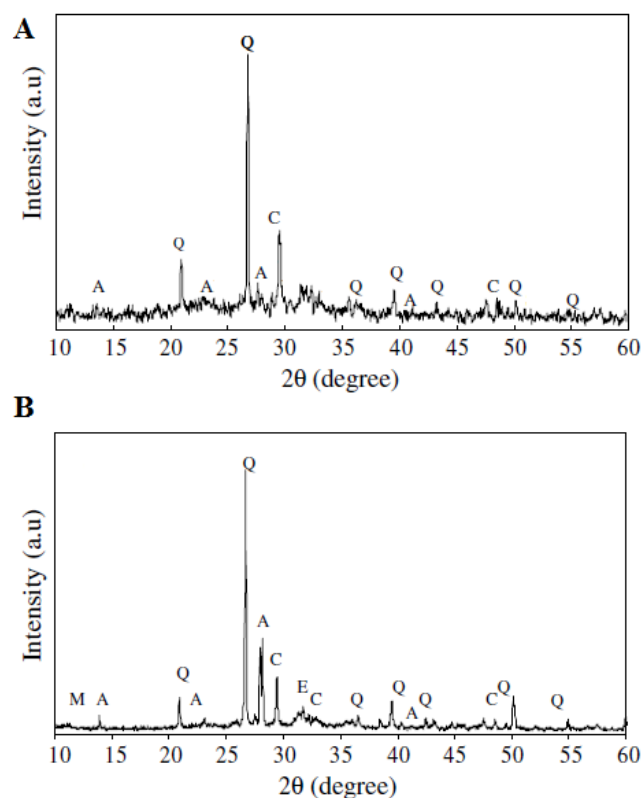
<sup>2</sup> Informação gentilmente cedida em 2016 pelo Eng.º Filipe Davim, representante da EcoInCer

**Tabela 4.2** – Composição química das escórias provenientes da incineração de RSU na ValorSul e LIPOR (Adaptado de: Monteiro *et al.*, 2008).

Constituintes (%)	Escórias	
	ValorSul	LIPOR
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52	52,2
<b>CaO</b>	14	13,6
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,8	6,8
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	6	3,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,9	7,7
<b>P<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,5	2,9
<b>MgO</b>	2	3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2	2,2
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,5	0,7
<b>PbO</b>	0,35	-
<b>ZnO</b>	0,3	-
<b>MnO</b>	0,1	0,1
<b>Perda por ignição</b>	5,5	7,2

#### 4.2.4 Fases mineralógicas

As fases mineralógicas associadas a ambas as escórias, tal como a composição química, são complexas, tendo sido determinada através do método da difração de raios X (DRX) (Monteiro *et al.*, 2008). Desta análise concluiu-se que as escórias apresentam uma correspondência com várias fases mineralógicas, com destaque para o quartzo (SiO<sub>2</sub>), seguindo-se a calcite (CaCO<sub>3</sub>), feldspato - grupo mineral das plagioclases ((Ca,Na)(Si,Al)4O<sub>8</sub>), mica - moscovite (K,Na)(Al,Mg,Fe)2(Si<sub>3</sub>AlO<sub>9</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> e piroxena - enstatite (MgSiO<sub>3</sub>) (Figura 4.1).



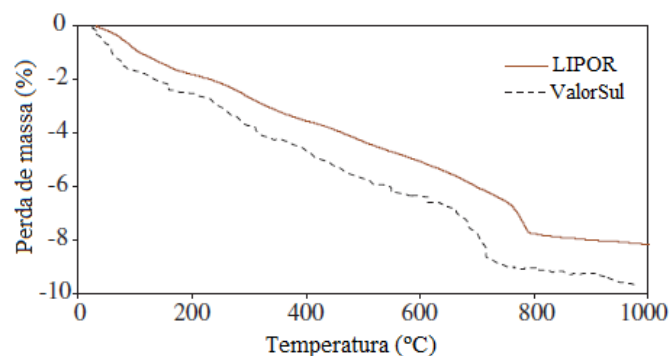
**Figura 4.1** – Difração de raios-X das escórias provenientes da (A), ValorSul e (B), LIPOR (Adaptado de: Monteiro *et al.*, 2008). Abreviaturas: Q=quartzo; C=calcite; A=plagioclase; E=piroxena (enstatite); M=mica (moscovite).

#### 4.2.5 Caracterização térmica

Segundo Monteiro *et al.* (2008), da análise termogravimétrica (ATG) realizada às escórias provenientes da ValorSul e da LIPOR resultaram as curvas de ATG ilustradas na Figura 4.2. Desta análise, foi possível inferir que até aos 1000°C, a perda de massa das escórias provenientes da ValorSul e da LIPOR foi de, aproximadamente, 10% e de 8%, respetivamente.

Assim, com base nos resultados deste ensaio, pode-se também afirmar que as escórias possuíam até 2% de água e que até aos 760°C a perda de massa rondou entre 6-8% devendo-se possivelmente à perda de compostos orgânicos. Entre os 760 e os 800°C, ocorreu uma perda significativa de massa talvez originada pela decomposição dos carbonetos.

Este ensaio possibilitou ainda validar a decomposição da calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) após as escórias estarem sujeitas a temperaturas superiores a 600°C, havendo, neste processo, a libertação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).



**Figura 4.2** – Curva da análise termogravimétrica das escórias provenientes da ValorSul e LIPOR (Adaptado de: Monteiro *et al.*, 2008).

### 4.3 RESÍDUO

O resíduo utilizado neste trabalho resulta da mistura de duas escórias, provenientes da incineração de RSU efetuada na ValorSul e na LIPOR II. Assim, a EcoInCer, enquanto ideia de negócio e sob representação de Filipe Davim, responsável pelo estudo, tratamento e valorização deste resíduo, realizou estudos à escória, por forma a poder corrigir alguns dos valores anómalos que poderiam constituir problema, tendo por base os possíveis domínios da sua utilização. Esse tratamento passou pela alteração da granulometria, da composição química e das fases mineralógicas das escórias.

#### 4.3.1 Processamento da escória até ao resíduo

A escória é um resíduo que, para a inclusão na composição de vitrocerâmicos e vidros precisa de ser processado. A escória utilizada neste trabalho foi trabalhada pela EcoInCer.

Após incineração, a escória ainda apresenta grande heterogeneidade (Figura 4.3) sendo possível visualizar alguns dos seus constituintes. Deste modo, não seria recomendado adicioná-la, nessas condições, à mistura para realização do material cerâmico.



**Figura 4.3** – Fotografia da escória após ter sido submetidos a britagem e alguns tratamentos. É possível visualizar, na sua composição, vários tipos de vidros e algumas cerâmicas como o tijolo.

Inicialmente a escória foi levada à estufa a uma temperatura de 80°C durante 96 horas, onde ocorreu a sua secagem. De seguida, procedeu-se à remoção manual de materiais ferrosos, visíveis macroscopicamente. De forma a reduzir a granulometria das partículas da escória e tornando-a mais homogênea, realizou-se a sua britagem em triturador de martelos até obter partículas de dimensão inferior a 500  $\mu\text{m}$ .

Devido à presença de elevadas concentrações de óxidos de ferro, de sódio e de flúor no resíduo, foi necessária a realização de lavagens com água e com aditivos para tentar remover ou diminuir drasticamente alguns destes constituintes. Segundo Pereira *et al.* (2012) e Damiani *et al.* (2001), sabe-se que a presença de óxido de ferro é um potenciador do aparecimento de “manchas” negras no interior dos cerâmicos cozidos também designadas por “coração negro”, que, por sua vez, reduz o seu valor económico e condiciona as suas aplicações industriais. A presença de óxido de sódio modifica as propriedades do vidro, reduzindo a viscosidade da mistura e tornando-o menos rígido e denso (Alves, 2005).

Também constitui um aspeto negativo a presença de concentrações elevadas de fluoretos causada pelas emissões de gases durante o processo de queima, tornando-se um problema a nível ambiental (Almeida *et al.*, 2001). Por outro lado, materiais com propriedades magnéticas e metálicas podem igualmente prejudicar a qualidade do cerâmico, tendo sido, por este motivo, realizado um processo específico para tal.

De entre os tratamentos efetuados foram realizados outros, para retirar outros constituintes penalizantes no fabrico de cerâmicos, vidros e vitrocerâmicos. Não foi dada autorização, por parte da EcoInCer, para a indicação destes tratamentos por motivos de sigilo profissional.

De seguida, para que a dimensão das partículas do resíduo estivesse compreendida numa gama de valores controlados realizou-se a sua peneiração no peneiro 63  $\mu\text{m}$ , obtendo-se o material ilustrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4** – Resíduo processado pela EcoInCer (Fonte: EcoInCer).

No fim deste processamento realizado pela EcoInCer, considerou-se que o resíduo atingia os pré-requisitos essenciais para que a sua inserção na formulação de cerâmicos por via seca, vidros e vitrocerâmicos. Nesta fase, e no âmbito deste trabalho de mestrado, foi avaliada a incorporação deste resíduo em argilas para fabrico de materiais cerâmicos por via semi-seca.



# Capítulo

# 5

## 5 METODOLOGIA

A metodologia de todo o trabalho laboratorial é um capítulo de grande importância na dissertação, na medida em que permitiu fazer o correto planeamento das etapas e ensaios realizados às matérias-primas, pastas argilosas e aos provetes cerâmicos. Assim, de modo a facilitar a compreensão e visualização do planeamento estipulado, os procedimentos efetuados foram esquematizados no fluxograma da Figura 5.1.

Como já foi referido, antes de se proceder à fase de ensaios laboratoriais mais detalhada às pastas argilosas e aos provetes cerâmicos de forma trapezoidal, com a adição de escória para várias percentagens, considerou-se importante a realização de uma fase de estudo prévia para analisar, de forma muito aproximada, o comportamento da mistura das matérias-primas. Esse estudo consistiu na realização de pastas e de 4 provetes para cada uma das seguintes misturas: 100% de argila vermelha, 5% de caulino e 0% de resíduo, 20% de resíduo e 5% de caulino e 20% de resíduo, para posteriormente serem determinados os limites de consistência das pastas e a retração e perda de massa dos provetes após 24h de secagem (110°C) e 1h de cozedura (900 e 1100°C).

Após análise dos resultados obtidos desta fase inicial de ensaios, segue-se a fase de estudo detalhada, de particular interesse na presente dissertação. Nesta fase foram processadas as matérias-primas para posteriormente serem feitas as misturas para cada percentagem de resíduo (5, 10, 15 e 20%), que por sua vez, foram utilizadas para a realização das pastas argilosas. De modo a conhecer melhor as matérias-primas utilizadas e conhecer possíveis futuros resultados foram realizados alguns ensaios de caracterização. Assim, foram feitas análises das fases mineralógicas (análise por difração de raios-X), análises químicas (análise por fluorescência de raios-X, determinação do teor em matéria orgânica e perda de massa por ignição) e caracterização física (granulometria da argila vermelha).

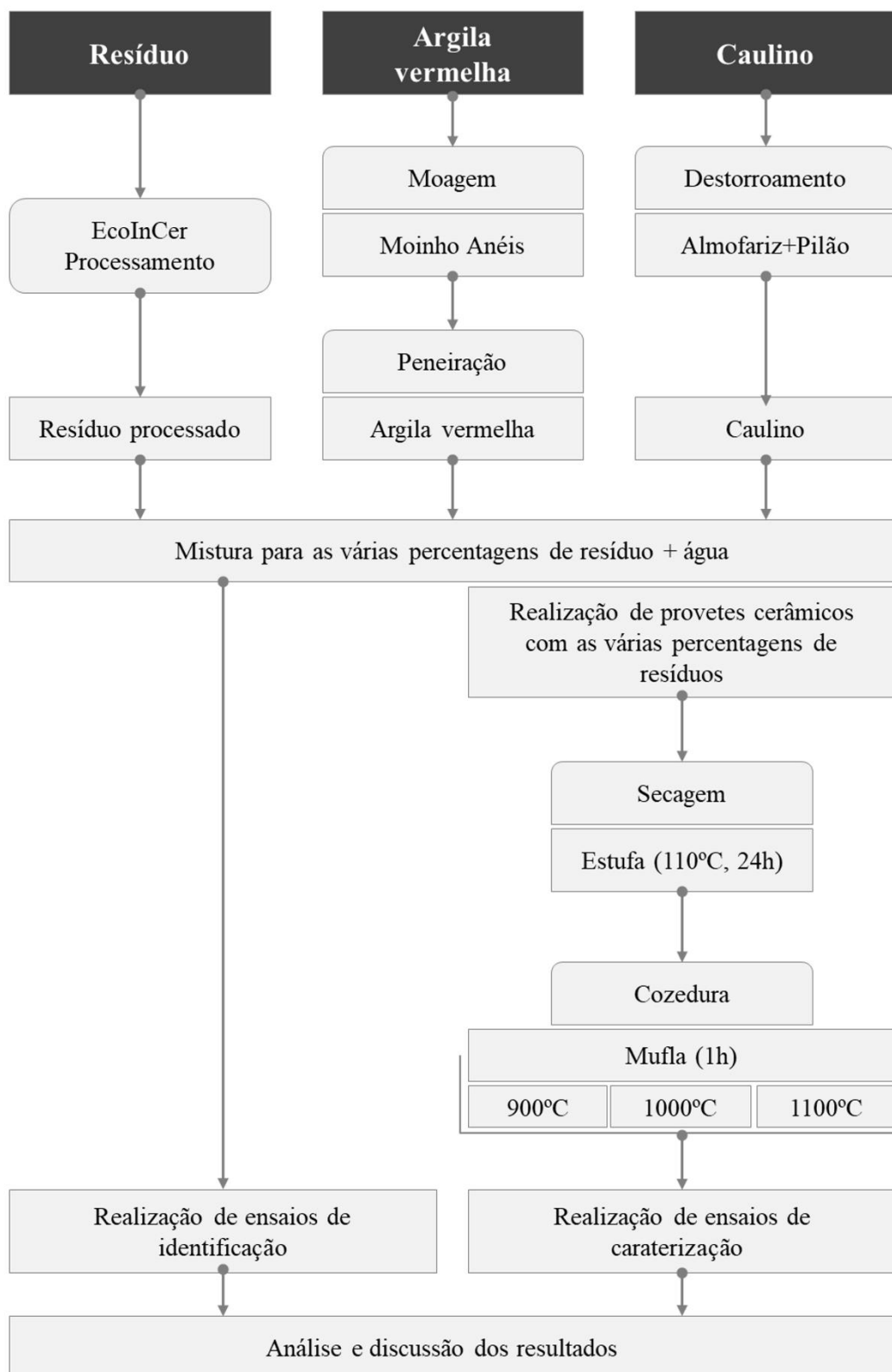
Às pastas cerâmicas foram realizadas ensaios de caracterização para a obtenção dos limites de consistência e do respetivo índice de plasticidade. A partir destes ensaios, foi também possível estimar o teor em água, utilizado para a elaboração dos provetes.

Realizadas as pastas foi possível elaborar os provetes cerâmicos. Assim, foram realizados um total de 300 provetes cerâmicos, dos quais 20 para cada percentagem de resíduo e 100 deles

cozidos durante 1h para cada temperatura de queima (900, 1000 e 1100°C), como está explicito na Tabela 5.1.

De seguida, foram então realizados os ensaios de caracterização das propriedades físicas, químicas e mecânicas desse material cerâmico. Essa caracterização passou pela determinação da retração linear, perda de massa, análise colorimétrica, resistência à flexão sob carga centrada, porosidade aberta, absorção de água, massa volúmica aparente e alteração por lixiviação com Extrator de Soxhlet. A distribuição foi planeada de forma a reaproveitar os provetes, de modo que, por exemplo, os provetes utilizados para a flexão, fossem posteriormente reutilizados no ensaio para o cálculo da porosidade aberta, absorção de água e massa volúmica aparente, visto não influenciar os resultados.

Ao longo deste processamento laboratorial foram realizadas algumas das seguintes atividades: secagem, destorroamento, moagem, peneiração, pesagem, prensagem e cozedura, mais detalhadamente explicadas no subcapítulo seguinte.



**Figura 5.1** – Fluxograma ilustrativo das principais etapas no procedimento laboratorial.

**Tabela 5.1** – Planificação do número de provetes necessário tendo em conta a percentagem de resíduo e a temperatura de cozedura.

Provetes cerâmicos				
Temperatura (°C)	Resíduo (%)	Argila (%)		Quantidade
		Caulino (%)	Argila vermelha (%)	
900	20	4,00	76,00	20
	15	4,25	80,75	20
	10	4,50	85,50	20
	5	4,75	90,25	20
	0	5,00	95,00	20
1000	20	4,00	76,00	20
	15	4,25	80,75	20
	10	4,50	85,50	20
	5	4,75	90,25	20
	0	5,00	95,00	20
1100	20	4,00	76,00	20
	15	4,25	80,75	20
	10	4,50	85,50	20
	5	4,75	90,25	20
	0	5,00	95,00	20
				Total: 300

## 5.1 TRABALHOS LABORATORIAIS REALIZADOS

### 5.1.1 Secagem

A secagem é uma operação destinada à remoção de um líquido agregado a um sólido para uma fase gasosa através de vaporização térmica.

Esta operação foi realizada recorrendo à estufa da marca Memmert existente no laboratório do Departamento de Ciências da Terra (DCT) da FCT-UNL (Figura 5.2).



**Figura 5.2** – Estufa utilizada para a secagem das matérias-primas e provetes cerâmicos (110°C) e das amostras dos limites de consistência (60°C).

A secagem foi utilizada, numa fase inicial, para a secagem da argila vermelha e do caulino, antes de proceder à sua moagem e destorroamento, respetivamente. Numa fase mais avançada, foi também efetuada para secagem dos provetes cerâmicos, de modo a determinar a retração linear “verde-seco”.

Segundo Gomes (2002), a secagem deve ser feita a 110°C e durante, no mínimo, 24h, tendo-se procedido dessa forma em todo o trabalho laboratorial.

Numa outra análise, esta etapa possibilitou a determinação dos limites de consistência, mais concretamente para o cálculo do teor em água, onde as porções de solos amostradas foram colocadas igualmente na estufa durante o mesmo período de tempo embora neste caso a uma temperatura constante de 60°C.

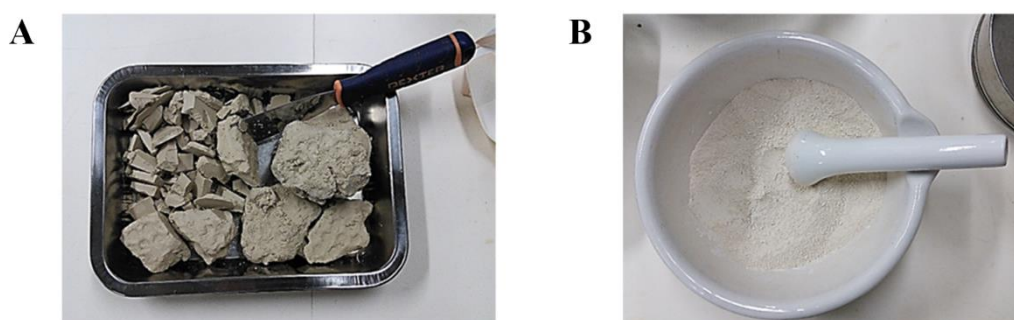
Com a evaporação da água residual contida nos poros do corpo cerâmico, verificou-se a perda de massa e a retração e, conseqüentemente, um aumento de densidade causada pelo empacotamento e atração de partículas que aumenta as forças de ligação entre elas, culminando num aumento da sua resistência mecânica (Oliveira, 2000).

A secagem é o processo responsável pela remoção da água adicionada para a homogeneização da pasta durante a produção dos provetes cerâmicos. É considerada uma das etapas mais importantes do processo produtivo do material cerâmico, tanto do ponto de vista económico como na atribuição da qualidade final da peça produzida. Nesta fase são produzidas tensões térmicas e hídricas que, por sua vez, condicionam de forma irreversível a peça, podendo causar defeitos, diminuir a rentabilidade do processo e aumentar os custos operacionais (Da Silva *et al.*, 2013).

### 5.1.2 Destorroamento

O destorroamento consiste no ato de desagregação de torrões contidos num solo ou material granular. Este processo foi realizado para a desagregação dos torrões do caulino, sendo possível visualizar o resultado dessa atividade na Figura 5.3.

Apesar do triturador de maxilas também ser apropriado para o destorroamento de matérias-primas, neste trabalho, recorreu-se ao conjunto pilão mais almofariz. Essa escolha deveu-se ao facto da quantidade de caulino para destorroar não justificar o gasto de energia elétrica e ainda porque a sua qualidade não iria ser, deste modo, afetada.



**Figura 5.3** – Caulino antes, (A) e depois, (B) do destorroamento.

### 5.1.3 Moagem

A moagem é um processo que permite reduzir a dimensão das partículas de uma matéria-prima garantindo a sua homogeneização sendo executada em moinhos.

No DCT existe um moinho de anéis da marca Fritsch (Figura 5.4) utilizado para a diminuição das partículas do material. Tendo em conta que a argila em questão, em termos granulométricos, para além de argila, possui ainda uma pequena fração siltosa, procedeu-se à sua moagem em moinho de anéis, de modo a obter uma mistura mais homogênea.

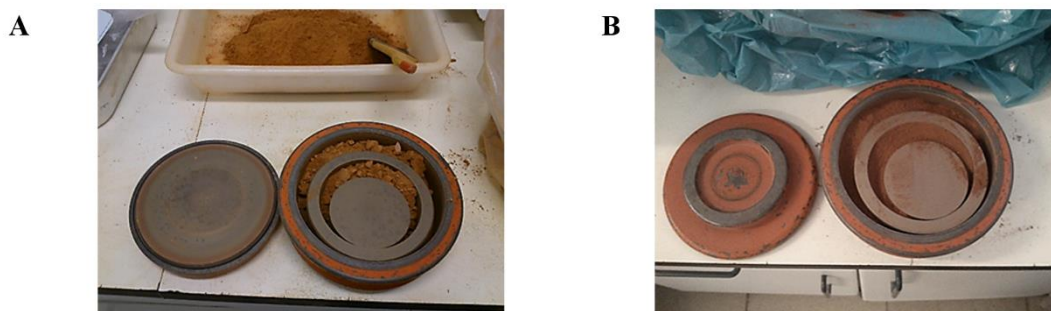
Segundo Oliveira (2000), o processo de moagem pode condicionar a cozedura do material cerâmico, pois devido à maior área de contacto superficial entre os grãos das matérias-primas, pode influenciar a sua reatividade, o que por sua vez, pode induzir uma melhoria das suas propriedades mecânicas.

O moinho de anéis para laboratório é um equipamento projetado para moer vários tipos de amostras, desde materiais duros a moles, compreendendo rochas, minérios, solos, escórias, entre outros. Este equipamento, como se pode observar na Figura 5.4, é constituído, em termos latos, por um tambor (Figura 5.5 A e B) com os anéis de aço no seu interior e algum espaço vazio, onde é colocada a amostra. Está envolvido por uma estrutura que armazena o motor para gerar energia mecânica para o processo de moagem.

De um modo geral, por ciclo de moagem, foi possível moer 300g de argila vermelha.



**Figura 5.4** – Moinho de anéis do DCT.



**Figura 5.5** – Amostra de argila vermelha (A) antes e (B) depois da moagem no moinho de anéis.

#### **5.1.4 Peneiração**

A peneiração consiste na passagem das matérias-primas através de uma série de peneiros ou crivos com malhas normalizadas, onde o material vai ficando retido de acordo com a dimensão das suas partículas.

Existem dois tipos de peneiração, a seco e por via húmida. Na peneiração a seco a argila vermelha foi previamente seca e moída e, posteriormente, colocadas na torre de peneiros da marca Retsch pertencente ao laboratório do DCT, ilustrado na Figura 5.6. Este equipamento produz uma vibração, de modo a facilitar a passagem dos grãos do material pelas malhas dos peneiros. Realizou-se a peneiração da argila vermelha no peneiro correspondente a uma malha com abertura de 250µm, com vista à sua normalização e à remoção de possíveis impurezas. Reforça-se que o objetivo da peneiração, neste caso em particular, não foi a classificação granulométrica, mas sim apenas a sua categorização.

Por outro lado, na peneiração por via húmida, a argila vermelha sem a realização de qualquer tipo de processamento foi colocada num recipiente em água destilada, fazendo-se passar a mistura por peneiros normalizados por forma a classificar a sua granulometria pelo método manual.



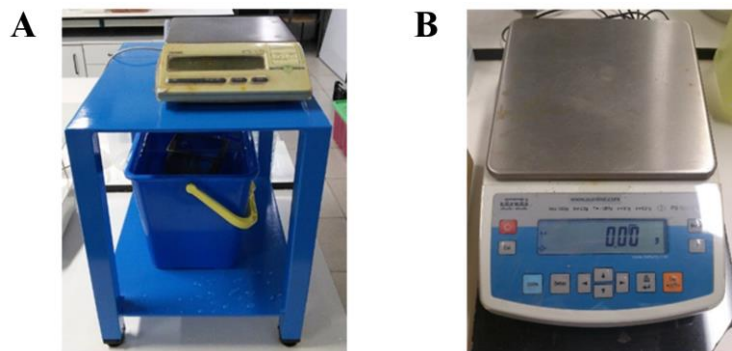
**Figura 5.6** – Torre de peneiros do DCT utilizada para crivar a argila vermelha constituinte dos provetes.

### **5.1.5 Pesagem**

A pesagem é uma das etapas fundamentais para qualquer estudo laboratorial realizado. Esta atividade possibilitou a determinação da massa das matérias-primas a adicionar para cada mistura argilosa, da massa perdida do material a ensaiar, do teor em água das pastas, da porosidade aberta, da absorção de água e da massa volúmica aparente dos provetes; e ainda para o controlo da alteração dos provetes à lixiviação em Extrator de Soxhlet, entre outras situações.

Para efetuar essas pesagens recorreram-se a duas das balanças digitais presentes no laboratório do DCT. A balança da marca Mettler Toledo modelo PB3001, representada na Figura 5.7 A, foi utilizada exclusivamente para a determinação da massa hidrostática dos provetes, para o cálculo da porosidade aberta, massa volúmica aparente e absorção de água. Esta balança permitiu uma leitura com uma casa decimal com um mínimo de leitura de 5,0g e um máximo de 3100,0g e possui um erro de 0,1g. Todas as restantes pesagens foram realizadas na balança da marca Radwag modelo PS 1200/C/2, presente na Figura 5.7 B. Esta balança permite uma leitura com 2 casas decimais, tendo um mínimo de leitura de 0,50g e um máximo de 1200,00g e possui um erro de 0,10g.





**Figura 5.7** – Balanças digitais do DCT (A) utilizada para as pesagens das massas hidrostáticas dos provetes e (B) para as pesagens das massas secas e saturadas das matérias primas e provetes.

Uma vez que na leitura dos valores medidos pelos equipamentos existe sempre um erro associado, ao próprio equipamento, ao técnico que executa a leitura e ainda às condições envolventes há, por esse motivo, a necessidade de tomar algumas medidas para minimizar esse fator, passando pelo cumprimento das seguintes situações (Costa *et al.*, 2011):

1. Utilização do mesmo equipamento para as várias medições efetuadas;
2. O material a pesar deve ser centrado no prato da balança;
3. Evitar pesagem quando na envolvente existem fatores desestabilizadores, como o ar condicionado;
4. Manter o prato da balança sempre limpo;
5. Entre pesagens a balança deve ser tarada;
6. A pesagem deve ser feita com a amostra à temperatura ambiente;
7. Evitar a pesagem quando por perto se encontrarem pessoas.

### 5.1.6 Prensagem

A prensagem tal como a moldagem plástica, o enchimento de barbotina e a moldagem por injeção, é um dos tipos da importante etapa de conformação. A técnica de conformação a utilizar decide-se pela complexidade do objeto a produzir e pela consistência do sistema matérias-primas/água (Fonseca, 2000).

Como o índice de plasticidade das pastas argilosas utilizadas, se situa entre os 8 e 12, pode-se considerar esta etapa uma prensagem semi-seca. Neste tipo de prensagem o semi-granulado/semi-barbotina é vazado numa cavidade (molde) sobre o qual se aplica uma força de consolidação recorrendo a um punção (prensagem semi-seca unidirecional).

A densidade aparente cresce com o aumento da pressão de prensagem devido a fenómenos de rearranjo e deformação plástica associados à fratura de grânulos e partículas granulares (De Paula

*et al.*, 1997). A manutenção da forma após a aplicação da força de prensagem deve-se à ação das forças electroestáticas de Van der Waals e da força capilar dos granulados.

No fundo, a prensagem constitui a chave de todo o processo tecnológico do fabrico de cerâmicos de pavimento e revestimento e de cerâmica estrutural. As consequências dos defeitos de carga do molde só são detetadas após o processo de cozedura, traduzindo-se na deformação ou empenamento do material, associado à retração diferenciada. Pode parecer que valores elevados de densidade de prensagem são mais favoráveis, contudo, tal não se verifica na prática, pois quanto maior for a densidade de pressão, menor a porosidade da peça, podendo vir a gerar o designado defeito “coração negro”, associado à dificuldade do acesso do oxigénio ao seu interior onde se encontra a matéria orgânica (Oliveira, 2000 e Damiani *et al.*, 2001). Esta relação entre a pressão de prensagem e a resistência elástica do material a prensar é decisiva para a obtenção de produtos de qualidade.

Portanto com o aumento da densidade aparente aumenta a resistência mecânica em verde e seco e a estabilidade dimensional, mas diminui a porosidade em cru, podendo facilmente originar os defeitos referidos anteriormente.

Neste estudo recorreu-se à prensa disponível no laboratório do DCT, onde, com auxílio de um macaco hidráulico, se fez aplicar uma força de aproximadamente 250 kg, medida com o equipamento de leitura da marca Andilog Centor a ela associado (Figura 5.8).



**Figura 5.8** – Conjunto de equipamentos do DCT utilizados para a realização da prensagem da pasta destinada à elaboração dos provetes.

### 5.1.7 Cozedura

O processo de cozedura foi realizado recorrendo-se a uma mufla da marca Nabertherm existente no laboratório do DCT (Figura 5.9). Neste processo foram sujeitos 20 provetes de cada percentagem de resíduo a cada um dos 3 patamares de temperatura (900, 1000 e 1100°C).

Segundo Gomes (1988), o processo de cozedura dos corpos cerâmicos sucede, regra geral, entre os 110 e os 1450°C, sendo que, durante este intervalo de temperaturas ocorre um conjunto de reações responsáveis por esse tratamento final conferido à peça.

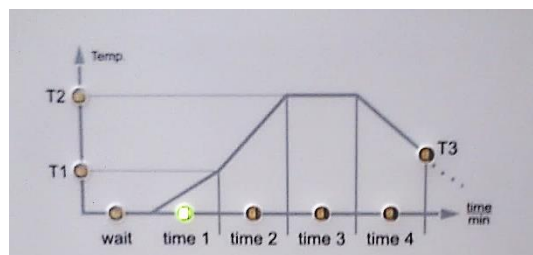
Com o aumento da temperatura, os provetes cerâmicos vão sofrendo um conjunto de alterações físicas, químicas e mecânicas, desencadeadas pelas ocorrências nos seus elementos constituintes, ao longo deste processo (Tabela 5.2). Gomes (1988), refere que essas reações ocorridas dependem da natureza, proporções e interações dos minerais argilosos e ainda da presença de impurezas ou de minerais não argilosos.

A queima desenvolveu-se em 4 fases que, dependendo do tipo de produto e do tipo de forno, decorreu durante algumas horas. Na primeira a temperatura ambiente é aumentada, ao longo de 2 horas (*time 1*), até se atingir os 520°C (T1). Decorrido esse tempo, o aquecimento da mufla sobe até à temperatura máxima (T2) do patamar da curva de queima, onde é mantida durante 1 hora (*time 3*). Por último, fez-se o arrefecimento gradual até à temperatura ambiente. Essas fases de queima foram programadas no equipamento, como apresentado no gráfico da Figura 5.10.

No fim do processo de queima, aquando a abertura da mufla devido à diferença entre a temperatura ambiente e a existente no interior da mufla, podem ocorrer danos nos provetes, que podem influenciar a qualidade dos resultados dos ensaios. Assim, considerou-se que a partir de uma temperatura igual ou inferior a 110°C (T3) já seria possível retirá-los da mufla sem que ocorressem danos associados ao choque térmico.



**Figura 5.9** – Mufla existente no DCT onde os provetes cerâmicos foram cozidos a 900, 1000 e 1100°C.



**Figura 5.10** – Gráfico representativo das fases envolvida durante o processo de queima.

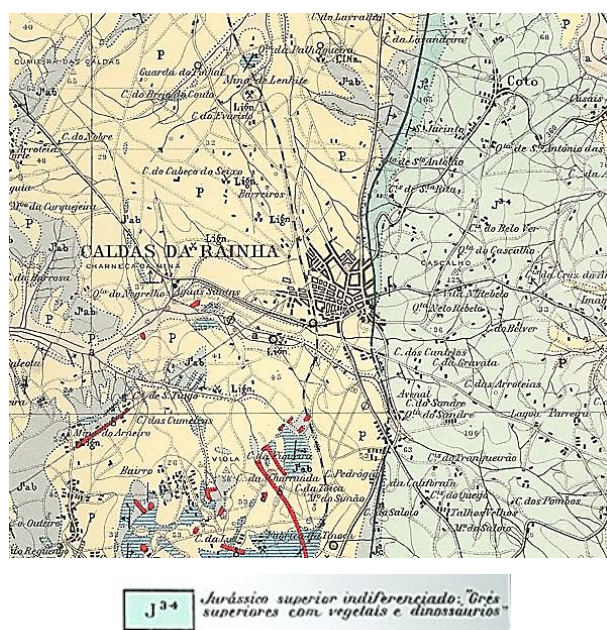
**Tabela 5.2** – Principais ocorrências resultantes durante o processo de queima. (Adaptado de Bogas, 2013).

Temperatura (°C)	Principais ocorrências
20-150	Eliminação da água livre não removida na secagem ou adsorvida do meio ambiente.
<200	Eliminação da água coloidal intercalada entre lamelas de argilo-minerais.
350-650	Queima da matéria orgânica; Dissolução de compostos sulfurosos.
450-650	Decomposição dos minerais argilosos e perda de água; Transformação da caulinite em metacaulinite.
570	Transformação do quartzo- $\alpha$ em quartzo- $\beta$ acompanhada de expansão violenta no aquecimento e contração violenta no arrefecimento.
800-950	Decomposição dos carbonatos e libertação de $\text{CO}_2$ .
>700	Início da sinterização com reações químicas da sílica, alumina e elementos fundentes originando silico-aluminatos complexos.
>1000	Início da gressificação; Amolecimento dos alumino-silicatos; Soldagem dos grãos menos fundentes (conferindo maior compacidade e dureza ao corpo); Contração resultante da densificação.
1000-1100	Transformação da mulite.

## 5.2 CARATERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 5.2.1 Caraterização Geológica e Geográfica

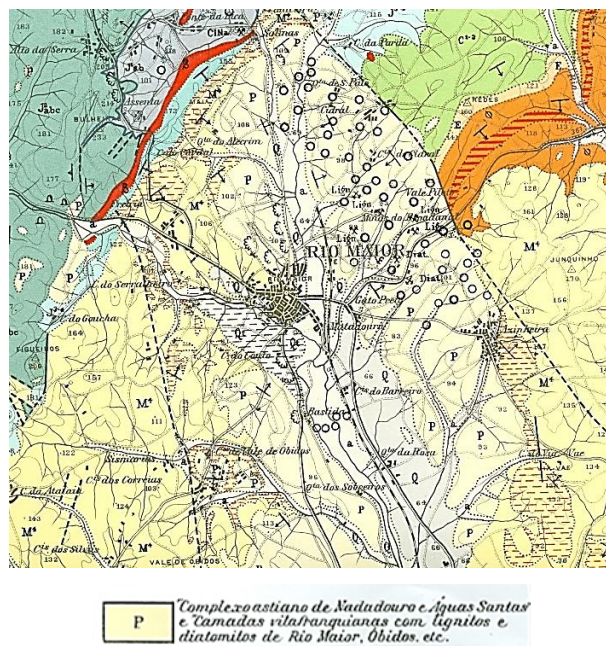
No presente caso de estudo foi utilizada uma argila vermelha que se insere na formação de nome “Grés superiores” pertencente ao Jurássico superior (Zbyszewski & Almeida, 1960). Este complexo é constituído por grés e argilas de diversas cores (amareladas, acinzentadas, azuladas, avermelhadas e arroxeadas) estando representados na região abrangida pela folha 26-D da carta geológica de Caldas da Rainha (Figura 5.11). Assim, é possível identificar na sua parte superior, os grés e conglomerados avermelhados ou amarelos com cimento argiloso e na parte inferior, um complexo de grés argilosos, avermelhados e bem estratificados, com uma espessura de aproximadamente 600m.



**Figura 5.11** – Extrato da carta geológica 26-D de Caldas da Rainha, representativa do local onde foi recolhida a argila vermelha. (Adaptado de Zbyszewski & Almeida, 1960) (Apêndice I).

Tal como a argila vermelha, o caulino também se encontra presente na carta geológica 26-D (Zbyszewski & Almeida, 1960). O caulino utilizado neste estudo é de origem sedimentar, sendo explorado, pela Sibelco, como subproduto da exploração de areia branca siliciosa de Rio Maior utilizada essencialmente na indústria vidreira. Essas areias caulíníferas, assim como outros sedimentos, ocorrem na bacia sedimentar plio-pleistocénica de Rio Maior, e pertencem ao “Complexo astiano de Nadadouro e Águas Santas” e a “Camadas vilafranquianas com lignitos e diatomitos de Rio Maior”. Esta bacia compreende uma espessa camada de areias na parte superior, e diatomito e lignite em camadas alternantes, na parte inferior (Gomes, 1988; Moura & Velho, 2011). Assim, observando a Figura 5.12 e o Apêndice I, é possível observar a legenda das litologias presentes na carta.





**Figura 5.12** – Extrato da carta geológica 26-D de Caldas da Rainha, representativa do local onde foi extraído o caulino e das várias litologias da restante região. (Adaptado de Zbyszewski & Almeida, 1960) (Apêndice I).

## 5.2.2 Caraterização das fases mineralógicas

### 5.2.1.1 Análise por difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para o estudo de materiais que fornece informações referentes à sua estrutura atômica e molecular. Segundo o Instituto de Física “Gleb Wataghin”, este método permite identificar a composição química e as fases cristalinas envolvidas no processo de formação dos minerais (IFGW, 2017).

Segundo Gomes (1988), a DRX é um método que permite obter informações bastante abrangentes, de forma precisa e detalhada quanto à qualificação, caraterização e quantificação dos minerais existentes numa argila. Para além disso, por ser uma técnica de análise não destrutiva, de rápida execução e muito versátil, a DRX é utilizada atualmente para o estudo dos minerais constituintes das argilas.

Cada mineral é caraterizado por uma rede e estrutura cristalina específica. Deste modo, da exposição a feixes de raios-X, resultam respostas ou modelos de difração que possibilitam efetuar a sua identificação (Gomes, 1990).

Este método foi utilizado para o estudo dos minerais presentes na argila vermelha, no caulino e no resíduo, tendo sido enviado uma amostra de cada uma destas matérias-primas para o laboratório do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro para a realização dessa identificação.

### 5.2.3 Caraterização química

#### 5.2.2.1 Análise química por fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) é uma das técnicas analíticas para a análise dos elementos presentes em qualquer tipo de amostras, de entre as quais as argilas (Galhano, 1999).

Gomes (1988), identifica a FRX como sendo um método relativamente simples, de rápida execução e preciso, que permite fazer a análise química das argilas e dos minerais argilosos.

O mesmo autor, em 1990, refere que este método tem por base o efeito da absorção fotoelétrica, ou seja, ao incidir um feixe de raios-X, policromático, com dada energia sobre um material, os átomos das espécies químicas emitem raios-X secundários (de fluorescência) que, por sua vez, podem ser usados na identificação das referidas espécies químicas e ainda para estimar as suas concentrações.

Este método foi utilizado para o estudo dos elementos químicos presentes na argila vermelha, no caulino e no resíduo, tendo sido enviado uma amostra de cada uma destas matérias-primas para o laboratório do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro para proceder a essa identificação.

#### 5.2.2.2 Teor em matéria orgânica

Segundo alguns autores a percentagem de matéria orgânica num solo surge como um fator importante na alteração do comportamento da pasta argilosa e do material cerâmico, podendo condicionar a plasticidade (Gomes, 1988), a retração e o desempenho térmico (Ribeiro *et al.*, 2004) e a cor (Murray, 2007).

Segundo Verdade (1954), é possível remover a matéria orgânica presente numa argila, através da sua imersão em peróxido de hidrogénio. Uma alternativa mais rápida é a utilização de hipoclorito de sódio em vez de peróxido de hidrogénio (Anderson, 1963), ou ainda através da sua queima a 450°C.

De forma a determinar a percentagem de matéria orgânica presente nas argilas e resíduo utilizados para o presente estudo, pesaram-se 10 gramas deste material ( $M_{inicial}$ ), colocando-as em cadinhos de porcelana. De seguida, essas amostras foram submetidas a 450°C durante 4h, ocorrendo a oxidação da matéria orgânica (Figura 5.13).

Pesou-se novamente o conjunto cadinho mais matéria-prima e, subtraindo-se a massa do cadinho, foi possível determinar a sua massa final, ( $M_{final}$ ). Assim, recorrendo-se à Eq. 5.1, obteve-se o valor da percentagem de matéria orgânica presente nas diferentes matérias-primas utilizadas ( $T_{MO}$ ).

$$T_{MO}(\%) = \left( \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.1})$$



**Figura 5.13** – Cadinhos com as amostras de argila vermelha, caulino e resíduo, após a sua queima a 450°C.

#### 5.2.2.3 Perda de massa por ignição (perda ao rubro)

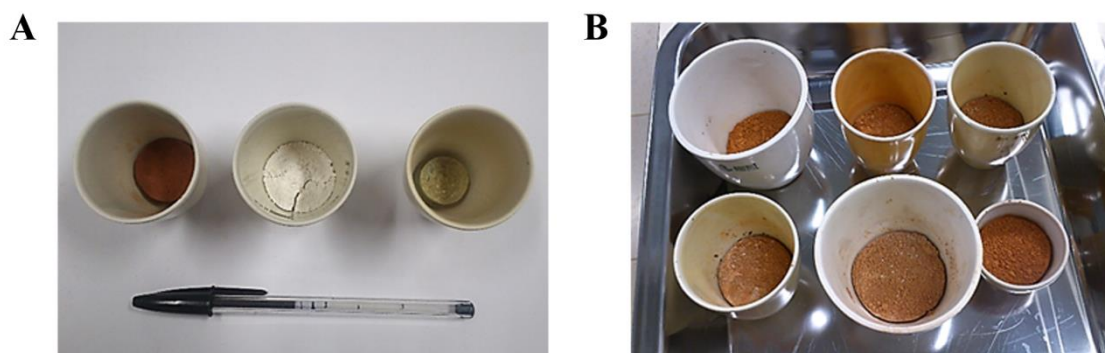
A perda de massa por ignição ( $PM_{ignição}$ ), também conhecida por perda ao rubro, é expressa em percentagem e representa a massa perdida pela amostra depois do ensaio,  $M_{final}$ , comparativamente à massa da amostra seca antes do ensaio,  $M_{inicial}$  (Eq. 5.2). Essa perda de massa corresponde à desidratação ou desidroxilação, à combustão de matéria orgânica e ainda à remoção de elementos voláteis (Gomes, 1988).

$$PM_{ignição}(\%) = \left( \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Este ensaio foi elaborado para as várias matérias-primas e misturas de solos com e sem resíduo. Inicialmente, cada amostra de solo e respetivos cadinhos de porcelana foram secos na estufa a 110°C. De seguida, colocaram-se a arrefecer no exsiccador. Foram pesadas amostras com, aproximadamente 10 gramas ( $M_{inicial}$ ) e colocadas nos cadinhos, previamente pesados. No fim das pesagens, os cadinhos com as respetivas amostras de solo, foram levados para a mufla e submetidos a 1000°C, durante 1 hora.

De seguida, após o arrefecimento até à temperatura ambiente, os cadinhos com as matérias-primas e misturas argilosas (Figuras 5.14 A e B) foram pesados e determinou-se a massa final de cada amostra ( $M_{final}$ ).





**Figura 5.14** – Cadinhos com as respectivas (A) matérias-primas e (B) misturas de solos após realização da queima a 1000°C, durante 1h.

## 5.2.4 Caraterização física

### 5.2.3.1 Distribuição dimensional das partículas (análise granulométrica por peneiração por via húmida)

A análise granulométrica é um ensaio que visa a determinação quantitativa da distribuição dimensional das partículas de um solo retidas no peneiro de 0,074mm (nº 200) ASTM e a percentagem de material que passa nesse peneiro. O presente ensaio teve por base a norma E 239-1970, seguindo-se algum do seu procedimento e readaptando determinados aspetos que se consideraram ser vantajosos.

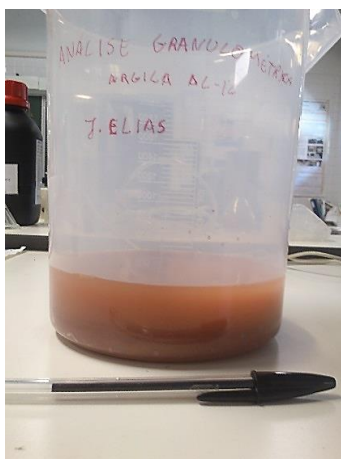
Primeiramente, realizou-se a peneiração do solo através de peneiros de malha superior a 2 mm (nº10), começando pelos de malha de maior abertura, para determinar as massas das possíveis frações grosseira neles retidas.

De seguida, para analisar as frações que passaram o peneiro de abertura de 2 mm (nº10), realizaram-se o seguinte conjunto de etapas: Pesaram-se 100 gramas de argila vermelha num copo de precipitação, adicionou-se 250cm<sup>3</sup> de água destilada e agitou-se bem a mistura com uma vareta de vidro, deixando-a repousar durante 1h (Figura 5.15). Não foi adicionado hexametáfosfato de sódio comercial, pois considerou-se que não traria benefícios, visto não se pretender classificar a dimensão das partículas inferiores a 63µm. A suspensão foi transferida para o peneiro de 250µm, e por meio de jato de água, fizeram-se passar as partículas de argila de diâmetro inferior à sua malha (Figura 5.16). De igual modo, foi passada a restante solução pelo peneiro de 125µm e por último pelo peneiro de 63µm. Assim, o material que ficou retido em cada peneiro e o que passou o último, foi transferido para um copo de vidro e seco na estufa a 110°C. Passadas 24h, e após o seu arrefecimento, foi pesado. De seguida, calcularam-se as respectivas massas das frações argilosas retidas e passadas em cada um dos peneiros.

Segundo Gomes (1988), o conhecimento da percentagem de partículas finas da argila permite inferir sobre a sua plasticidade, estando o aumento das partículas finas associados ao aumento da

plasticidade. Para além disso, possibilita o conhecimento da superfície específica das partículas e, da quantidade de água que a elas se agregam, sendo estes aspetos diretamente proporcionais à dimensão das suas partículas.

O efeito da granulometria também pode afetar o processo de sinterização, na medida em que, quanto maior a dimensão das partículas, menores são os pontos de contacto entre elas e, conseqüentemente, mais tardia será a formação de fase líquida e das reações. Assim, para que ocorra a colmatção dos poros, será necessária uma maior temperatura de cozedura (Prado *et al.*, 2008).



**Figura 5.15** – Argila vermelha após a adição de água destilada para posterior realização da peneiração.



**Figura 5.16** – Peneiração húmida da solução num dos peneiros utilizados para este ensaio.

## 5.3 ENSAIO DE CARATERIZAÇÃO DAS PASTAS ARGILOSAS

### 5.3.1 Limites de consistência

Para a determinação dos limites de consistência recorreu-se à norma NP-143 1969, onde estão definidos e fixados os procedimentos para obter os limites de liquidez e de plasticidade de solos.

Este tipo de ensaio é exclusivo para solos com aproximadamente 30%, ou mais, em massa, de partículas inferiores a 0,05mm. Como o solo em estudo se tratava da mistura de matérias-primas com granulometria inferiores a 63 $\mu$ m, o ensaio foi realizado.

Este ensaio permitiu determinar o teor em água a adicionar à mistura para que esta apresentasse a consistência perfeita para a elaboração dos provetes cerâmicos.

#### Limites de liquidez

Compreende-se por limite de liquidez (LL) de uma amostra de solo, o teor em água correspondente a 25 pancadas, obtido por interpolação da curva de um gráfico que relaciona a percentagem de teor em água (no eixo das ordenadas em escala aritmética) com o número de pancadas (no eixo das abcissas em escala logarítmica), para o qual o sulco aberto se une numa extensão de 1 cm, na concha de Casagrande (Figura 5.17). Segundo a norma, é necessário ensaiar 4 provetes. Contudo, para melhorar a representatividade dos resultados obtidos, optou-se por ensaiar 8 provetes da amostra, dos quais 4 com número de pancadas entre 25 e 40 e os restantes 4 com número de pancadas compreendido entre 10 e 25. Dos 4 valores obtidos para cada condição, escolheram-se os 2 resultados mais concordantes, tendo sido com esses 4 valores que se elaborou a regressão linear e, a partir do qual se obteve a respetiva equação. Deste modo, substituindo-se o “x” da equação (referente ao número de pancadas) por 25 determina-se o teor em água necessário para que a argila passe a ter um comportamento líquido.



**Figura 5.17** – Concha de Casagrande da DCT onde se realizam os ensaios de medição dos limites de liquidez.

### Limites de plasticidade

Entende-se por limite de plasticidade (LP) de uma amostra de solo como sendo a média do teor em água dos provetes da amostra a ensaiar. Tal como para os limites de liquidez, também neste ensaio se optou por executar 8 provetes da amostra a ensaiar, de modo a obter um valor mais representativo. Assim, cada um destes valores é o maior teor em água com que se rompeu o provete, ao ser moldado em forma de filamento cilíndrico, com aproximadamente 3mm de diâmetro e 5-7cm de comprimento, por rolagem entre a palma da mão e a placa de vidro.

Deste modo, determina-se o teor em água necessário para que a argila passe a ter um comportamento plástico.

Subtraindo o limite de liquidez com o de plasticidade foi possível obter o índice de plasticidade (IP; Eq. 5.3). Este índice representa o intervalo de valores de teor em água segundo o qual uma amostra de argila transita de um estado semi-sólido para um estado semi-líquido, permitindo a sua caracterização quanto à sua plasticidade (Tabela 5.3) e trabalhabilidade (Figura 5.19).

$$IP=LL-LP \quad (Eq. 5.3)$$

Sabe-se que quanto maior o índice de plasticidade mais compressível será a amostra de argila. A partir da carta de plasticidade de Casagrande foi possível classificar o solo com base no limite de liquidez e o índice de plasticidade (Figura 5.18) (González de Vallejo *et al.*, 2002). Para o caso de um solo se situar aproximadamente sobre a “linha A”, deve-se recorrer à equação Eq. 5.4, na qual ao se substituir o respetivo valor do IP, obtém-se o valor do LL. Se o valor calculado for superior ao LL obtido do ensaio, então o ponto situa-se abaixo da “linha A”, caso contrário, situa-se acima.

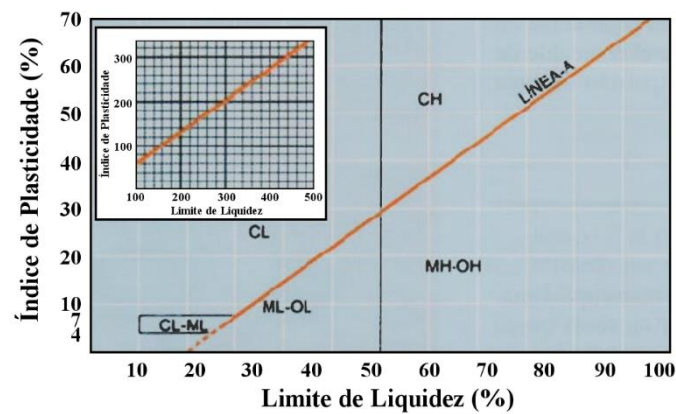
$$IP=0,73 \times (LL+20) \quad (Eq. 5.4)$$

Através do diagrama de trabalhabilidade de Bain & Highley (1979), representado na Figura 5.19, é possível classificar a mistura argilosa de acordo com a sua trabalhabilidade e domínios de aplicação, com base nos valores dos limites de plasticidade e respetivo índice de plasticidade.

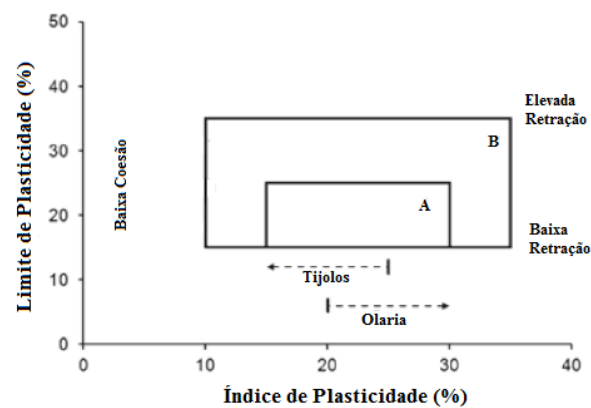
Por forma a complementar a informação do solo argiloso, usou-se o diagrama dos domínios de Gippini (Figura 5.20), que relaciona o limite de liquidez e índice de plasticidade, permitindo inferir acerca da possibilidade de utilização do método de extrusão como método de fabrico.

**Tabela 5.3** – Classificação de Jenkins para categorização das amostras de solo argiloso em função da sua plasticidade (adaptado de Caputo, 1988).

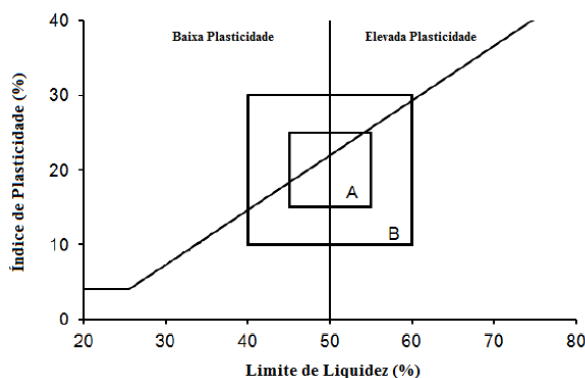
Plasticidade das amostras de solo	Índice de Plasticidade
Não plástico	$0 < IP \leq 1$
Pouco plástico	$1 < IP \leq 7$
Medianamente plástico	$7 < IP \leq 15$
Muito plástico	$IP > 15$



**Figura 5.18** – Carta de plasticidade de Casagrande (adaptado de Gonzáles de Vallejo *et al.*, 2002).



**Figura 5.19** – Diagrama de trabalhabilidade de argilas de Bain & Highley (1979) (adaptado de Sena da Fonseca *et al.*, 2014): **A**, domínio ótimo e **B**, domínio aceitável.



**Figura 5.20** – Diagrama de Casagrande com domínios de Gippini (1969) relativos à extrusão (adaptado de Sena da Fonseca *et al.*, 2014): **A**, domínio ótimo e **B**, domínio aceitável.

## 5.4 TRABALHO LABORATORIAL REALIZADO NOS PROVETES CERÂMICOS

### 5.4.1 Procedimento para elaboração dos provetes

Os provetes cerâmicos são corpos constituídos pelas matérias-primas onde são testadas algumas das suas propriedades. Assim, realizaram-se 300 provetes que seguiram o conjunto de procedimentos abaixo indicados.

Inicialmente, foi reunido todo o material necessário, desde as matérias-primas até aos equipamentos a utilizar, seguindo-se a fase de processamento de cada matéria-prima, até alcançar as características previamente estipuladas. De seguida, determinaram-se, para cada mistura argilosa, as massas de resíduo, de argila vermelha e de caulino e procedeu-se à sua mistura. As misturas argilosas foram classificadas segundo a percentagem de resíduo que foi incorporada. Para realizar a pasta argilosa, adicionou-se água às misturas de acordo com o teor em água, previamente obtido do ensaio do limite de consistência. A mistura prévia das matérias-primas sólidas foi realizada antes da adição de água, de modo a obter uma correta homogeneização da pasta (Figura 5.21 A).

Com a pasta apurada, retirou-se uma porção ligeiramente superior à necessária para realizar um provete e moldou-se, em forma cilíndrica, para facilitar o preenchimento do espaço interior do molde de gesso (Figura 5.21 B). O gesso apresenta um papel importante na secagem do provete húmido, visto que ajuda na extração de alguma da humidade existente.

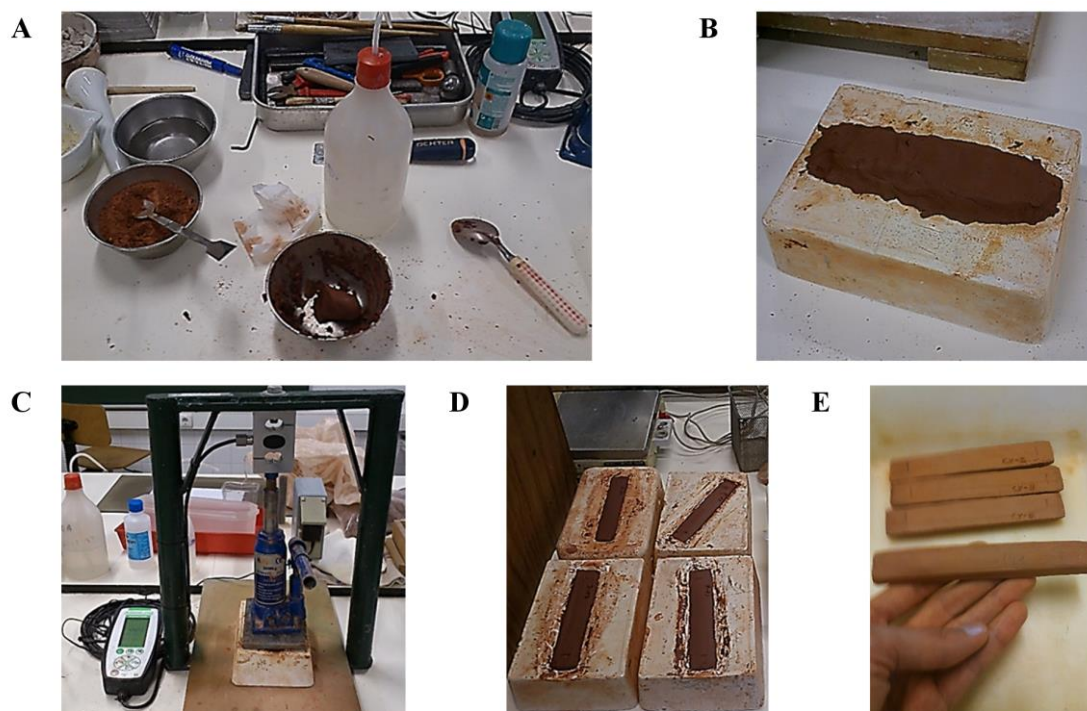
Segue-se a conformação, onde a pasta foi submetida à prensagem a uma força de 250 kg, realizada através de um macaco hidráulico, captada por uma célula e medida com auxílio de um equipamento de leitura próprio (Figura 5.21 C). Nesta etapa, a pasta foi sobreposta ao molde entre aproximadamente 1 a 2 cm, para que, a tensão seja aplicada na pasta e não no molde.

Após a conclusão desta etapa, retirou-se a pasta em excesso, evitando ao máximo induzir deformações no provete. Adicionalmente foram feitos alguns retoques para melhoramento dos provetes e a sinalização com 2 marcas distanciadas de 10cm, com auxílio de um paquímetro digital, para posterior leitura da retração. Depois, foi executada a sua referenciação, que consistiu na atribuição de um código que os permitiu a identificação e a fácil distinção dos provetes (Figura 5.21 D).

Após 48h de secagem, ao ar-livre, foram desenformados e obtiveram-se provetes com forma trapezoidal, com as seguintes dimensões aproximadamente: base maior 2 cm, base menor 1,5 cm, altura 1 cm e comprimento 12 cm (Figura 5.21 E).

De seguida, foram colocados na estufa a uma temperatura de 110°C, durante 24h. Decorrido esse tempo foram retirados da estufa e colocados no exsiccador até atingirem a temperatura ambiente. Já com os provetes secos e à temperatura ambiente, foi possível proceder à sua pesagem na balança digital, para calcular a perda de massa, e à medição com o paquímetro para determinar a retração “verde-seco”. Esta fase, do ponto de vista prático, foi um patamar de referência, no qual, a partir destes valores, foi possível a determinação das retrações “seco-cozido” para os 3 patamares de temperatura inicialmente estabelecidos.

Depois, os provetes secos foram divididos e distribuídos, uniformemente, por cada patamar de cozedura. Por último, os provetes foram levados à mufla para a queima, conferindo-lhes rigidez e tornando-os aptos para a realização dos restantes ensaios laboratoriais de caracterização.



**Figura 5.21** – Principais etapas para a elaboração dos provetes cerâmicos: (A) realização da mistura e amassadura das matérias-primas, (B) colocação da pasta no molde, (C) prensagem da pasta, (D) remoção do excesso de pasta e (E) desenforma do provete.



## 5.4.2 Ensaios de caracterização dos provetes cerâmicos secos

### 5.4.2.1 Retração linear verde-seco

A retração linear consiste na análise da variação de comprimento de duas marcas realizadas no provete antes e após secagem,  $C_{verde}$  e  $C_{seco}$ , respetivamente, medidas recorrendo a um paquímetro. Substituindo-se esses valores na Eq. 5.5 foi possível determinar a percentagem de retração do provete verde-seco ( $RL_{verde-seco}$ ). O presente método teve por base as recomendações da norma ASTM C326-09 (2014).

$$RL_{verde-seco}(\%) = \left( \frac{C_{verde} - C_{seco}}{C_{verde}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

A precisão da medição deste comprimento depende da correta marcação e leitura. Estas duas marcas são paralelas entre si e perpendiculares ao maior comprimento do provete.

Pequenas percentagens de retração tornam-se benéficas pois facilitam a remoção do provete do molde. Por outro lado, retrações excessivas e particularmente rápidas e não uniformes, podem desencadear o fendilhamento dos respetivos corpos cerâmicos (Gomes, 1988).

### 5.4.2.2 Perda de massa verde-seco

O ensaio para a determinação da perda de massa verde-seco consiste na realização da pesagem dos provetes numa balança digital antes e após a sua secagem, obtendo-se  $M_{verde}$  e  $M_{seco}$ , respetivamente. Substituindo esses valores na Eq. 5.6 foi possível obter a percentagem de massa perdida para cada provete.

$$PM_{verde-seco}(\%) = \left( \frac{M_{verde} - M_{seco}}{M_{verde}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Tendo em conta que na constituição do provete tanto existe água contida nos poros como nos interstícios, é necessário proceder à sua remoção por forma a melhorar as características do material cerâmico. Deste modo, para remover a água incluída nos poros deixou-se o provete exposto às condições do meio envolvente durante um determinado intervalo de tempo, em função da humidade presente no meio. Para a remoção da água contida nos seus interstícios fez-se a secagem na estufa, a 110°C, durante aproximadamente 24h (Gomes, 2002).



### 5.4.3 Ensaios de caracterização dos provetes cerâmicos cozidos

#### 5.4.3.1 Retração linear seco-cozido

Após a secagem de todos os provetes e determinação do valor da retração verde-seco foram divididos em três grupos. Cada grupo de provetes foi colocado na mufla para realizar a sua cozedura em três patamares de queima (900, 1000 e 1100°C), respetivamente. No fim desta etapa, procedeu-se à medição dos comprimentos das marcas com o paquímetro ( $C_{cozido}$ ), para cada provete cozido à respetiva temperatura. Substituindo cada um desses valores na Eq. 5.7, abaixo indicada, calculou-se a percentagem de retração seco-cozido ( $RL_{seco-cozido}$ ) de cada um dos provetes. O presente método teve por base as recomendações da norma ASTM C326-09 (2014).

$$RL_{seco-cozido}(\%) = \left( \frac{C_{seco} - C_{cozido}}{C_{seco}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.7})$$

Este ensaio apresenta grande importância no domínio dos cerâmicos, nomeadamente para os revestimentos e telhas, uma vez que, a verificação deste parâmetro é amplamente utilizado no controle do tamanho do produto final, que por sua vez, é caracterizado pelo estabelecimento de normas (ISO 13006 / NBR 13818) que o material deve cumprir (Melchiades *et al.*, 2001). Os mesmos autores referem que este parâmetro está relacionado com uma série de variáveis, de entre as quais a densidade aparente, a composição da matéria-prima e as condições de queima.

#### 5.4.3.2 Perda de massa seco-cozido

O ensaio para a determinação da perda de massa seco-cozido consiste na realização da pesagem do provete numa balança digital antes e após a sua cozedura, obtendo-se  $M_{seco}$  e  $M_{cozido}$ , respetivamente. Substituindo cada um desses valores na Eq. 5.8, foi possível obter o valor da percentagem de massa perdida dos provetes.

$$PM_{seco-cozido}(\%) = \left( \frac{M_{seco} - M_{cozido}}{M_{seco}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

Mesmo após a secagem dos provetes continua a existir água estrutural que, de um modo geral, pode não ser benéfica para o material cerâmico e condicionar a sua resistência mecânica, resistência à abrasão, estabilidade dimensional, resistência à água e às substâncias químicas e a resistência ao fogo (Direção-Geral JRC Centro De Investigação Conjunta, 2006).

### 5.4.3.3 Análise colorimétrica

Tendo em conta que os provetes são constituídos por diferentes tipos e percentagens de matérias-primas e que foram sujeitos a diferentes patamares de temperatura de cozedura, é possível verificar a olho nu essas variações de tonalidades, embora com pouca sensibilidade. Para melhor classificar essa cor, a *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE) recomenda a utilização do colorímetro (Minolta CR-400, Figura 5.22).



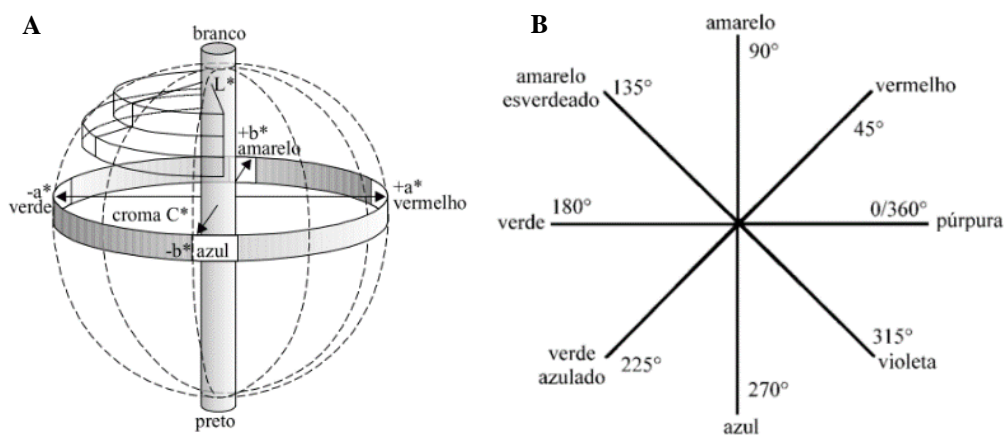
**Figura 5.22** – Colorímetro (Minolta CR-400) do DCT utilizado para classificar a cor dos provetes.

Este ensaio foi realizado em todos os provetes, tendo sido feita a leitura no ponto central de cada um deles.

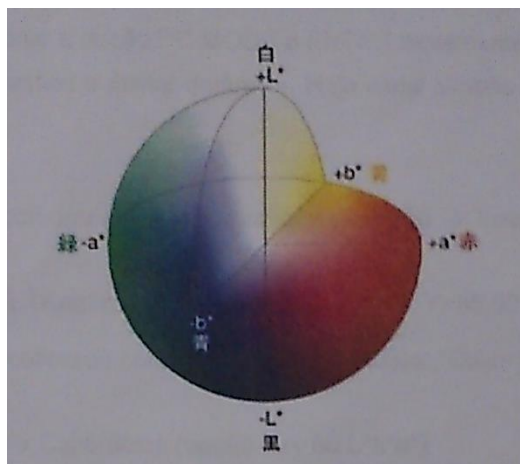
Este equipamento utiliza o sistema CIELab, que após a leitura atribui uma coordenada cromática ( $L^*$ ;  $a^*$ ;  $b^*$ ), onde  $L^*$  representa a **luminosidade** que varia de 0 (preto) a 100 (branco) e a **cromaticidade**,  $a^*$  (- verde; + vermelho) e  $b^*$  (- azul; + amarelo), que varia de (-120; 120) para ambos os casos. As três dimensões CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  do espaço de cor representam as cores visíveis ao olho humano. No eixo vertical está representada a luminosidade ( $L^*$ ) e, no plano horizontal  $xy$ , a cromaticidade (Figura 5.23 A). Por outro lado, é também possível descrever os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  em termos de cromaticidade, a partir da distância da sua coordenada e do ângulo de tonalidade,  $h^\circ$ , que varia de 0 a  $-360^\circ$  (Figura 5.23 B) (Machado *et al.*, 1997).

Determinado o ponto correspondente à coordenada é então possível localizá-lo no modelo de espaço colorimétrico (Figura 5.24) e, desse modo, atribuir a respetiva cor.

Associado ao equipamento está um cerâmico branco que permite obter o valor de referência (94,02; 0,11; 3,36), por forma a possibilitar a calibração e comparação de resultados.



**Figura 5.23** – Diagrama do sólido de cor (A) no espaço e (B) plano de tonalidades (Fonte: Machado *et al.*, 1997).



**Figura 5.24** – Modelo de espaço colorimétrico (Fonte: Ribeiro, 2012).

#### 5.4.3.4 Resistência à flexão sob carga centrada

Com base na norma NP EN 12372 (2008) foi possível avaliar a resistência à flexão dos provetes sob aplicação de uma carga centrada, recorrendo-se à prensa do modelo Z050 da marca Zwick, pertencente ao Departamento de Engenharia Civil (DEC), ilustrada na Figura 5.25. Para determinar este parâmetro foi aplicada uma força contínua a uma velocidade de 1 mm/min até atingir a sua rotura.

Neste ensaio foram testados 150 provetes, dos quais 30 para cada percentagem de resíduo.

Cada provete ensaiado fica fraturado perpendicularmente ao seu maior comprimento, resultando dois fragmentos de provete. Cada um desses fragmentos foi ainda utilizado para o cálculo da porosidade aberta, da absorção de água e da massa volúmica aparente.

Uma vez que na norma acima mencionada o cálculo da resistência foi feito para provetes com secção retangular, sendo no presente estudo utilizados provetes com secção trapezoidal, foi necessário recorrer à Eq. 5.9 (Cândido, 2017) para obter esse valor.

$$R_f = \frac{M}{I_{trapézio}} \times e_2 = \frac{9 \times F \times l \times (B + b)}{h^3 \times (B + b)^2 + 2 \times B \times b \times h^3} * \frac{B \times h + 2 \times b \times h}{3 \times B + 3 \times b} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

Sendo:

$$M = \frac{F \times l}{4} \quad I_{trapézio} = \frac{h^3}{36} \times \left[ \frac{(B+b)^2 + 2 \times B \times b}{B+b} \right] \quad e_2 = h - e_1$$

Onde:

- $R_f$  – Resistência à flexão sob carga centrada [MPa]
- $M$  – Momento fletor [MPa]
- $I_{trapézio}$  – Momento de inercia de um trapézio [mm<sup>4</sup>]
- $e_1$  – Distância da linha neutra ao topo da secção [mm]
- $e_2$  – Distância da linha neutra até à base da secção [mm]
- $F$  – Força de rotura [N]
- $l$  – Distância entre os cilindros de apoio [mm]
- $B$  – Base maior do provete [mm]
- $b$  – Base menor do provete [mm]
- $h$  – Altura do provete [mm]



**Figura 5.25** – Prensa do DEC utilizada para a realização do ensaio de resistência à flexão dos provetes cerâmicos para as várias percentagens de resíduo e para as três temperatura de cozedura.

#### 5.4.3.5 Porosidade aberta, Absorção de água e Massa volúmica aparente

De acordo com a NP EN 1936 (2008) ou com a ASTM C373 (2006) foi possível executar os ensaios que permitem calcular a porosidade aberta, a absorção de água e a massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos. Para estes ensaios foram utilizados 150 provetes, dos quais 10 provetes para cada uma das 5 percentagens de resíduo.

Antes de iniciar estes ensaios foi feita a pesagem dos provetes após a secagem obtendo-se a sua massa,  $M_{seca}$ . De seguida, encheu-se um autoclave com água destilada, e após esta entrar em ebulição, foram colocados os provetes, onde permaneceram nestas condições durante 1h (Figura 5.26). Após 24h, já com a água à temperatura ambiente, foram retirados sequencialmente cada metade de provete e realizadas as respetivas pesagens para obtenção da massa do provete imerso em água ( $M_{hidrost}$ ) e da massa do provete saturado ( $M_{sat}$ ). Com as massas obtidas e recorrendo às Eq. 5.10, 5.11 e 5.12 foi possível a determinação da porosidade aberta ( $\rho_0$ ), da absorção de água ( $A_b$ ) e da massa volúmica aparente ( $\rho_b$ ).

$$\rho_0(\%) = \frac{M_{sat} - M_{seca}}{M_{sat} - M_{hidrost}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.10})$$

$$A_b(\%) = \frac{M_{sat} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \quad (\text{Eq. 5.11})$$

$$\rho_b(\text{kg/m}^3) = \frac{M_{seca}}{M_{sat} - M_{hidrost}} \times \rho_{H_2O} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

Este ensaio apresenta grande importância para a classificação do material cerâmico com base na sua absorção de água. Assim, um cerâmico com uma absorção de água compreendida entre 10 e 20% em peso classifica-se como poroso e inferiores a 10% como não porosos (Velho *et al.*, 1998). Este parâmetro possibilita também avaliar a durabilidade do material cerâmico, sendo que quanto mais compacto for o material menor será a penetração de água no mesmo e por sua vez maior será a sua resistência (Alonso-Santurde *et al.*, 2012). Deste modo, verifica-se que os três parâmetros estudados devido às suas correlações podem influenciar o material cerâmico, nomeadamente condicionar a sua aplicação para o interior ou para o exterior.



**Figura 5.26** – Autoclave do DCT utilizado no ensaio para o cálculo da porosidade aberta, absorção de água e massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos.

#### 5.4.3.6 Ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet

Este ensaio foi realizado utilizando o Extrator de Soxhlet, representado na Figura 5.27, e permitiu avaliar a resistência à alteração do material cerâmico quando sujeitos a vários ciclos de lixiviação com água destilada. Atualmente, não existe nenhuma norma aplicada a este ensaio, tendo-se adaptado os procedimentos indicados noutros estudos onde foram ensaiadas rochas ornamentais (Simão, 2003 e Oliveira, 2017). Como no presente caso o material utilizado não é igual ao referido nesses estudos, e apresenta à partida uma maior suscetibilidade à alteração, houve a necessidade de se fazer uma readaptação nas condições do ensaio. Esse ajuste passou pela redução do número de horas por ciclo de lixiviação, tendo-se considerado um valor de 250h.

Foram estudados os provetes cerâmicos correspondentes aos 0, 10 e 20% de resíduo e sujeitos à cozedura a 900°C.

O Extrator de Soxhlet é constituído por um reservatório de vidro localizado entre um balão na parte inferior e um condensador na parte superior. O material cerâmico foi seccionado em fragmentos idênticos, pesado e colocado nesse reservatório de vidro. No balão de destilação foi adicionado 500ml de água destilada, onde através de uma manta de aquecimento se fez este líquido entrar em ebulição. O vapor de água, por sua vez, condensa e goteja sobre as amostras de forma continua, ao longo de cada ciclo de alteração. Esse reservatório após atingir a altura máxima de água, possibilita o escoamento desse líquido através de um sifão, sendo direccionada novamente para o balão (Rodrigues, 2015). No final de cada ciclo, o material contido no reservatório, foi colocado numa caixa de Petri e levado à estufa para posteriormente ser pesado. Do material seco contido na caixa de Petri, para além dos fragmentos dos provetes existem finos derivados à alteração. Deste modo, procedeu-se à sua pesagem por forma a quantificá-los. Com estes valores obtidos e recorrendo à Eq. 5.13, foi possível determinar a evolução da perda de massa do material cerâmico após os ciclos de alteração. Para além disso, o líquido contido no balão de destilação foi recolhido, filtrado e armazenado em recipientes referenciados para posteriormente ser realizada a

sua análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes, através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer (Figura 5.28). Este equipamento utiliza a absorção da radiação ultravioleta por parte dos eletrões, que ao serem excitados por uma fonte de energia térmica (combustão de acetileno a 3000°C e de protóxido de azoto) devolvem a energia que foi recebida pelo meio fazendo-os voltar à sua camada orbital inicial. Assim, essa energia devolvida, sob a forma luminosa, absorve a radiação ultravioleta, emitida por uma dada fonte, do elemento que se pretende determinar, dado que os eletrões apenas absorverão a radiação de igual comprimento de onda do respetivo elemento do qual fazem parte. Nos líquidos foram analisados os seguintes elementos: silício (Si), alumínio (Al), sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e ferro (Fe). Utilizaram-se as soluções padrão diluídas de cada um desses elementos para a elaboração das respetivas retas de calibração. Cada solução aquosa resultante do ensaio de lixiviação foi lida pelo equipamento, obtendo-se a média das três leituras da concentração do elemento nela presente.

$$PM_{lixiviação}(\%) = \left( \frac{M_{inicial} - (M_{final} - M_{finos})}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.13})$$

O ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet é um ensaio bastante demorado, contudo pode ser de grande importância no caso de se pretender aplicar o material cerâmico no exterior sob ação dos agentes atmosféricos.



**Figura 5.27** – Extrator de Soxhlet do DCT utilizado para o ensaio de alteração por lixiviação do material cerâmico.



**Figura 5.28** – Espectrofotômetro de absorção atômica pertencente ao DCT utilizado para análise dos elementos presentes nas soluções após lixiviação das amostras.



## 6 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais relativos à caracterização da mistura das escórias provenientes de RSU com a argila vermelha e o caulino.

Num estudo prévio foram realizados os ensaios de identificação das pastas através da estimativa dos limites de liquidez e de plasticidade para o cálculo do índice de plasticidade e os ensaios de caracterização física dos provetes cerâmicos, de modo a obter a retração linear e a perda de massa em função da temperatura de queima.

No intuito de detalhar a capacidade de incorporação deste resíduo na constituição dos materiais cerâmicos, foi realizado um estudo mais detalhado, que consistiu na realização de ensaios de identificação e de caracterização. Deste estudo foi possível obter o teor em água, o índice de plasticidade, a retração linear, a massa perdida, a porosidade aberta, a absorção de água, a massa volumica aparente, a resistência à flexão sob carga centrada, a alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet e avaliar a cor dos provetes cerâmicos em função da temperatura de queima e da composição de resíduo.

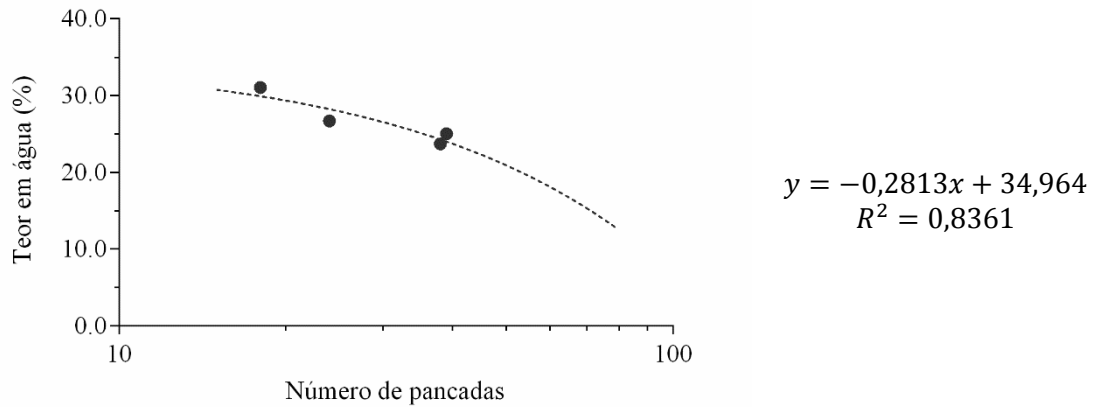
Valores acima e abaixo da média de mais ou menos dois desvios padrões foram considerados potenciais valores atípicos (*outliers*) e excluídos do cálculo final da média, apresentada nas tabelas e gráficos seguintes.

### 6.1 ENSAIOS LABORATORIAIS PARA ESTUDO PRÉVIO

#### 6.1.1 Limites de consistência

Com o objetivo de compreender o comportamento do resíduo quando incorporado na mistura, nomeadamente pela sua plasticidade e teor em água, procedeu-se à determinação dos **limites de liquidez** (Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4) e de **plasticidade** (Tabela 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4). A subtração destes dois limites possibilita a determinação do **índice plasticidade**.

a) *Provete com 100% de argila vermelha*



**Figura 6.1** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura com 100% de argila. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

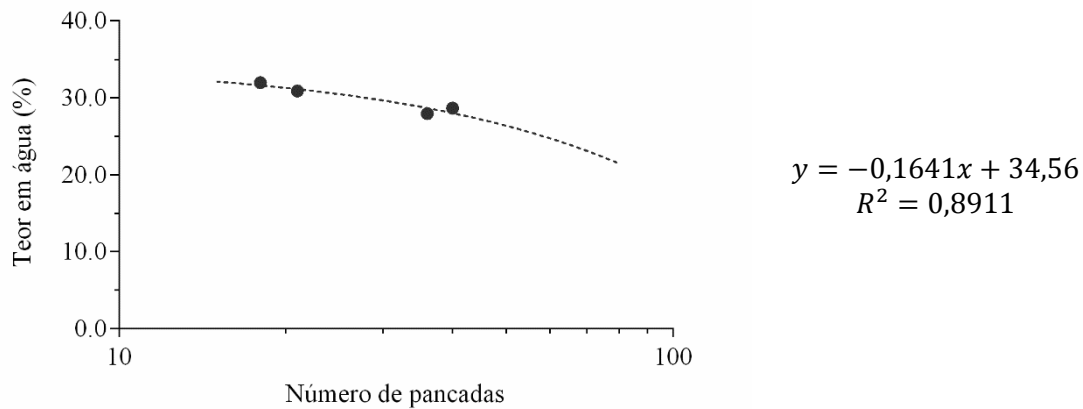
A partir da equação obtida da regressão linear dos 4 valores de teor em água (Figura 6.1), obteve-se o valor de **28%** para o limite de liquidez para a mistura com 100% de argila (25 pancadas).

**Tabela 6.1** – Limite de plasticidade para uma pasta com 100% de argila.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	23,05	34,48	33,73	23,08	33,16	23,00	28,92	22,58
Amostra húm + Cápsula (g)	23,77	35,78	35,08	24,10	33,92	24,03	30,26	24,21
Amostra seca + Cápsula (g)	23,67	35,57	34,86	23,94	33,81	23,88	30,06	23,95
Amostra húm (g)	0,72	1,30	1,35	1,02	0,76	1,03	1,34	1,63
Amostra seca (g)	0,62	1,09	1,13	0,86	0,65	0,88	1,14	1,37
Água (g)	0,10	0,21	0,22	0,16	0,11	0,15	0,20	0,26
Teor em água (%)	16,13	19,27	19,47	18,60	16,92	17,05	17,54	18,98
Teor em água médio (%)	17,99							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>18</b>							

Através dos limites de liquidez e de plasticidade calculados, o **índice de plasticidade** (Eq. 5.3) obtido para esta pasta foi de **10%**.

b) *Provete com mistura de argila vermelha com 5% de caulino*



**Figura 6.2** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura de argila com 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

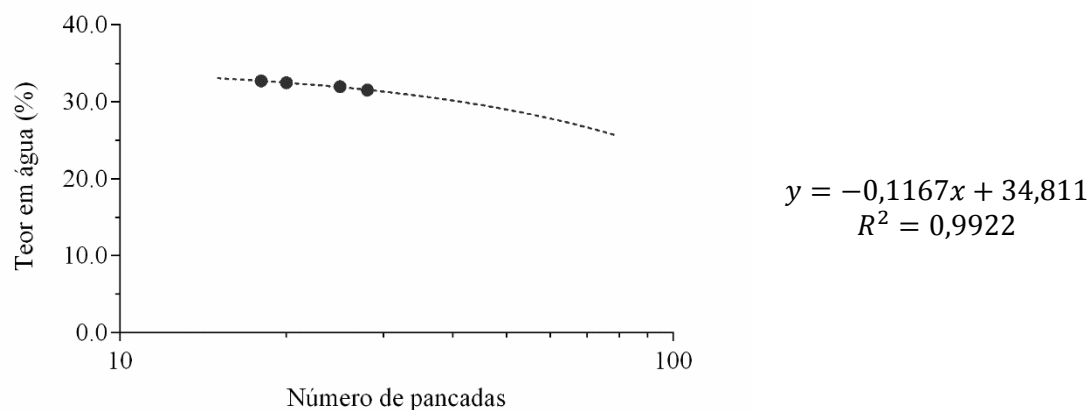
A partir da equação obtida da regressão linear dos 4 valores de teor em água (Figura 6.2), obteve-se o valor de **30%** para o limite de liquidez para a mistura de argila vermelha com 5% de caulino (25 pancadas).

**Tabela 6.2** – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 5% de caulino.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	46,80	23,10	46,00	47,20	44,70	51,00	48,30	22,90
Amostra húm + Cápsula (g)	48,33	24,58	47,43	48,40	46,31	51,98	49,70	24,95
Amostra seca + Cápsula (g)	48,09	24,36	47,21	48,21	46,05	51,85	49,48	24,62
Amostra húm (g)	1,53	1,48	1,43	1,20	1,61	0,98	1,40	2,05
Amostra seca (g)	1,29	1,26	1,21	1,01	1,35	0,85	1,18	1,72
Água (g)	0,24	0,22	0,22	0,19	0,26	0,13	0,22	0,33
Teor em água (%)	18,60	17,46	18,18	18,81	19,26	15,29	18,64	19,19
Teor em água médio (%)	18,18							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>18</b>							

Através dos limites de liquidez e de plasticidade calculados, o **índice de plasticidade** (Eq. 5.3) obtido para esta mistura foi de **12%**.

c) *Provete com mistura de argila vermelha com 20% de resíduo*



**Figura 6.3** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura de argila com 20% de resíduo. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

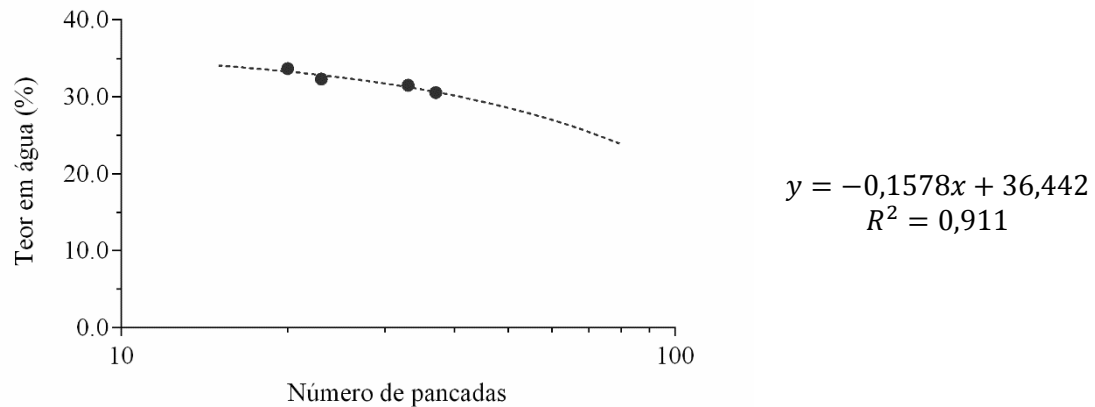
A partir da equação obtida da regressão linear dos 4 valores de teor em água (Figura 6.3), obteve-se o valor de **32%** para o limite de liquidez para a mistura de argila vermelha com 20% de resíduo (25 pancadas).

**Tabela 6.3** – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 20% de resíduo.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	23,05	34,48	33,73	23,08	33,16	23,00	28,92	22,58
Amostra húm + Cápsula (g)	24,26	36,46	34,91	24,60	34,95	24,35	-	-
Amostra seca + Cápsula (g)	24,02	36,05	34,69	24,31	34,59	24,09	-	-
Amostra húm (g)	1,21	1,98	1,18	1,52	1,79	1,35	-	-
Amostra seca (g)	0,97	1,57	0,96	1,23	1,43	1,09	-	-
Água (g)	0,24	0,41	0,22	0,29	0,36	0,26	-	-
Teor em água (%)	24,74	26,11	22,92	23,58	25,17	23,85	-	-
Teor em água médio (%)	24,40							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>24</b>							

Através dos limites de liquidez e de plasticidade calculados, o **índice de plasticidade** (Eq. 5.3) obtido para esta mistura foi de **8%**.

d) *Provete com mistura de argila vermelha com 20% de resíduo e 5% de caulino*



**Figura 6.4** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (em escala logarítmica) para uma mistura de argila vermelha com 20% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

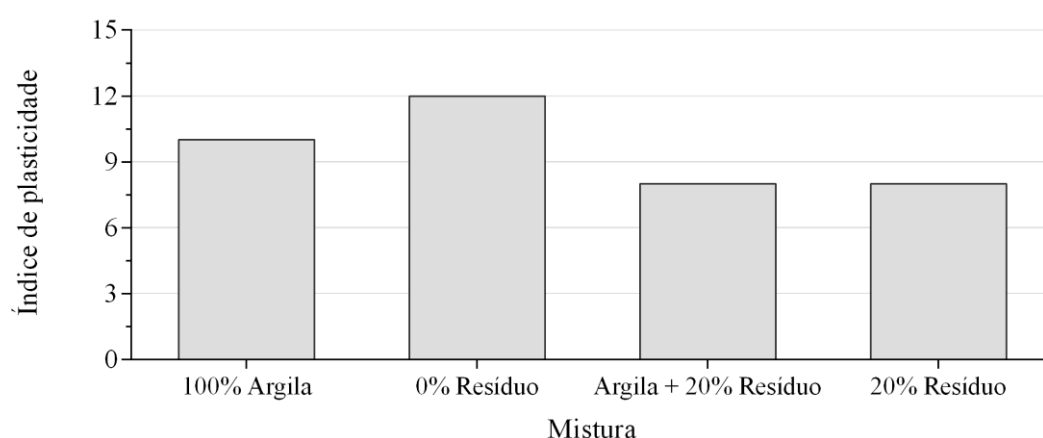
Da equação presente na Figura 6.4, obtida da regressão linear dos 4 valores de teor em água, obteve-se o valor de **32%** para o limite de liquidez referente à mistura de argila vermelha com 20% de resíduo e 5% de caulino (25 pancadas).

**Tabela 6.4** – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 20% de resíduo e 5% de caulino.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	39,33	48,29	46,92	49,45	49,21	49,77	45,88	43,71
Amostra húm + Cápsula (g)	41,07	49,51	48,48	50,75	50,62	51,14	46,84	45,48
Amostra seca + Cápsula (g)	40,72	49,27	48,17	50,48	50,33	50,88	46,64	45,14
Amostra húm (g)	1,74	1,22	1,56	1,30	1,41	1,37	0,96	1,77
Amostra seca (g)	1,39	0,98	1,25	1,03	1,12	1,11	0,76	1,43
Água (g)	0,35	0,24	0,31	0,27	0,29	0,26	0,20	0,34
Teor em água (%)	25,18	24,49	24,80	26,21	25,89	23,42	26,32	23,78
Teor em água médio (%)	24,33							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>24</b>							

Através dos limites de liquidez e de plasticidade calculados, o **índice de plasticidade** (Eq. 5.3) obtido para esta mistura foi de **8%**.

Deste modo, a partir dos resultados obtidos para os limites de liquidez e de plasticidade e índice de plasticidade (Figura 6.5), foi possível constatar que a adição de resíduo numa percentagem de 20% faz com que os valores dos limites de liquidez e plasticidade aumentem e o índice de plasticidade baixe ligeiramente, tornando a mistura menos plástica. Assim, para atingir a plasticidade desejada é necessário a adição de mais água à mistura. Verificou-se ainda que a adição do caulino na argila vermelha fez aumentar o valor do limite de liquidez na mistura. No entanto, os valores do limite de liquidez e de plasticidade mantiveram-se com a sua adição do resíduo, não alterando, deste modo, a trabalhabilidade da mistura.



**Figura 6.5** – Índices de plasticidade para as várias misturas de pastas.

### 6.1.2 Retração linear

Dos resultados obtidos foi possível observar que, para os dois patamares de queima utilizados neste estudo, 900 e 1100°C, os valores da retração foram inferiores a 4% e que a combinação do resíduo com o caulino diminuiu significativamente este valor. Como esperado, verificou-se ainda que, quanto maior a temperatura de cozedura, maior a retração. Na cozedura a 900°C, os valores da retração para os provetes com resíduo e caulino foram de, aproximadamente, 0,2% e ligeiramente superiores para os restantes casos (Tabela 6.5).

**Tabela 6.5** – Média dos valores de retração para os 2 provetes de teste sujeitos a 900°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo, os restantes, 100% argila vermelha.

Ref. Proвете	Comprimento inicial (mm)	Comprimento final (mm)	Retração (%)	Média retração (%)
I	97,02	96,66	0,37	<b>0,72</b>
IV	97,19	96,16	1,06	
CV-I	96,50	96,25	0,25	<b>0,26</b>
CV-IV	97,80	97,53	0,27	
RXX-I	98,50	98,18	0,32	<b>0,23</b>
RXX-IV	98,60	98,46	0,14	
C+R-I	98,50	98,40	0,10	<b>0,18</b>
C+R-IV	98,90	98,65	0,25	

No segundo patamar de cozedura (1100°C), os valores da retração dos provetes foram ligeiramente superiores aos obtidos da cozedura a 900°C, destacando-se, com o menor valor de retração (1%), os provetes constituídos por caulino e resíduo (Tabela 6.6).

**Tabela 6.6** – Média dos valores de retração para os 2 provetes de teste sujeitos a 1100°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo, os restantes, 100% argila vermelha.

Ref. Proвете	Comprimento inicial (mm)	Comprimento final (mm)	Retração (%)	Média retração (%)
II	96,50	92,86	3,77	<b>3,63</b>
III	97,31	93,91	3,49	
CV-II	97,40	95,20	2,26	<b>2,21</b>
CV-III	97,90	95,80	2,15	
RXX-II	98,70	97,81	0,90	<b>1,14</b>
RXX-III	98,40	97,04	1,38	
C+R-II	98,30	97,50	0,81	<b>0,61</b>
C+R-III	98,90	98,50	0,40	

### 6.1.3 Perda de massa

A percentagem de massa perdida foi obtida a partir dos mesmos provetes utilizados para a determinação da retração linear. Este ensaio consistiu na pesagem dos provetes, antes e depois da queima.

Da análise dos resultados, apresentados nas Tabelas 6.7 e 6.8, conclui-se que, em ambos os patamares de cozedura, a adição de resíduo interfere pouco na perda de massa dos provetes. Contudo, o material cerâmico cozido a 900°C apresentou o mesmo valor da percentagem de massa perdida para a adição de resíduo e um aumento de 1% para a mistura de resíduo com caulino. Nos provetes cozidos a 1100°C, verificou-se uma ligeira melhoria deste parâmetro, tanto com a adição do resíduo como com a mistura de resíduo e caulino. Deste modo, considerando que o valor da massa perdida é baixo, a sua adição não compromete, significativamente, o material cerâmico.

Por outro lado, constatou-se também que a adição do caulino para uma mistura de 20% de resíduo influenciou pouco a sua perda de massa, estando esses valores muito próximos para ambos os patamares de queima.

**Tabela 6.7** – Média dos valores da massa perdida para os 2 provetes de teste sujeitos a 900°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo, os restantes, 100% argila vermelha.

Ref. Proвете	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)	Perda média (%)
I	50,54	46,99	7	7
IV	49,44	45,92	7,1	
CV-I	47	44,46	5,4	6
CV-IV	43,2	40,76	5,6	
RXX-I	43,7	40,68	6,9	7
RXX-IV	42,5	39,49	7,1	
C+R-I	48,3	44,72	7,4	8
C+R-IV	48,7	44,99	7,6	

**Tabela 6.8** – Média dos valores da massa perdida para os 2 provetes de teste sujeitos a 1100°C. CV, 5% caulino; RXX, 20% resíduo; C+R, 5% caulino e 20% resíduo; os restantes, 100% argila vermelha.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)	Perda média (%)
II	48,03	44,56	11,83	10
III	49,42	45,81	7,34	
CV-II	50,4	47,5	5,8	6
CV-III	45,7	43,06	5,8	
RXX-II	47,3	43,79	7,4	7
RXX-III	41,9	38,77	7,5	
C+R-II	42,1	38,81	7,8	8
C+R-III	50	46,11	7,8	

## 6.2 ENSAIOS LABORATORIAIS

### 6.2.1 Ensaios de caracterização das matérias-primas

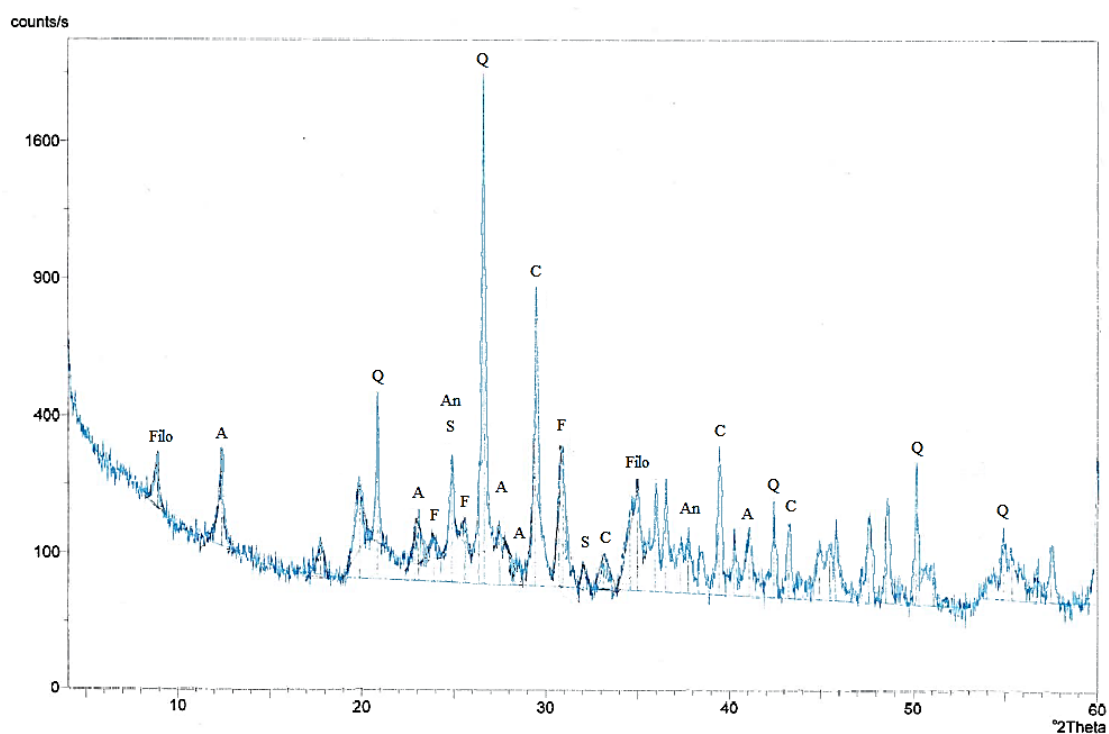
#### 6.2.1.1 Análise por difração de raios-X

Da análise do difratograma de raios-X ilustrado nas Figuras 6.6, verificou-se que a argila vermelha é constituída essencialmente por quartzo, feldspato potássico, plagioclase, filossilicatos e opala e em menor abundância por anatase, anidrite, calcite, dolomite e siderite.

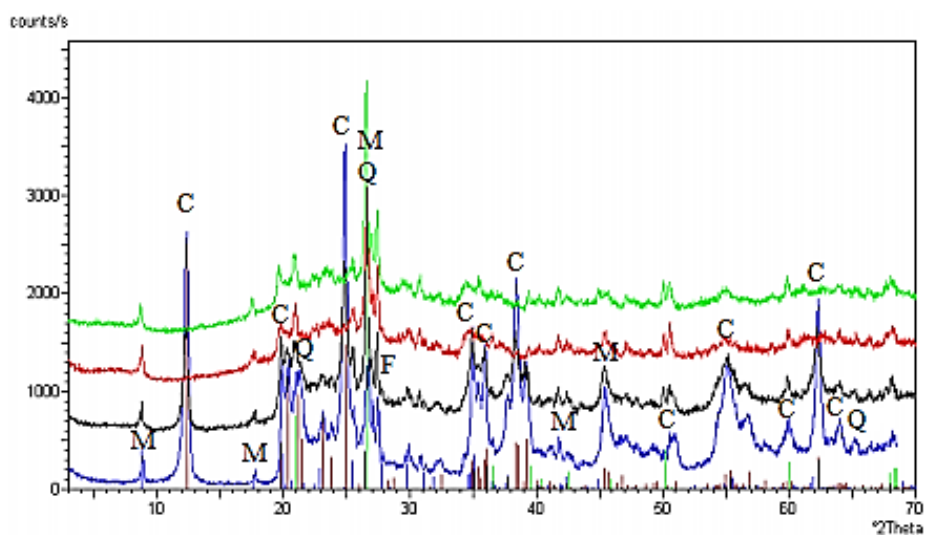
A análise do caulino (Figura 6.7) revelou a presença de caulinite, quartzo, mica e feldspato, pela respetiva ordem de abundância. A linha a azul representa a análise desses elementos em condições normais, e as restantes linhas serviram apenas para visualizar o efeito crescente da temperatura de cozedura nos minerais identificados no difratograma a azul.



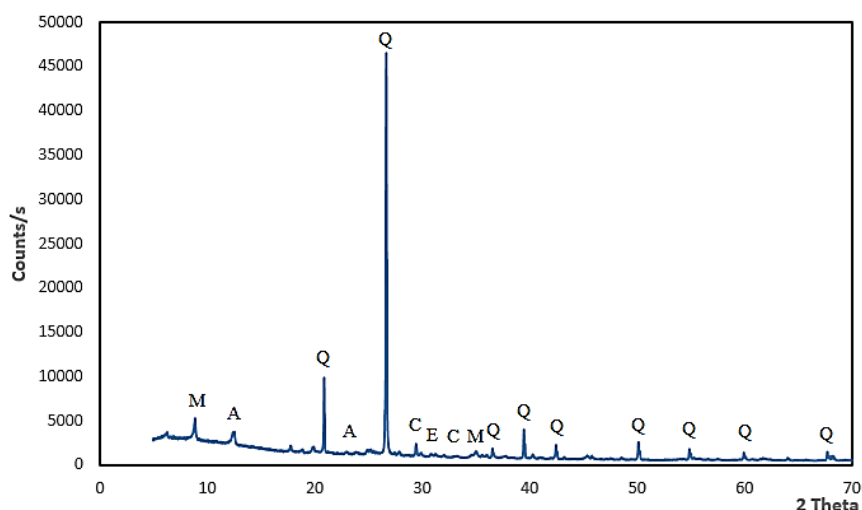
Na análise ao resíduo (Figura 6.8), verificou-se uma correspondência com as fases minerais quartzo, calcite, mica, plagioclase e piroxena.



**Figura 6.6** – Difratoograma de raios-X para argila vermelha. Q, quartzo; F, feldspato potássico; A, plagioclase; C, calcite; Filo, filossilicatos; An, anatase; S, siderite.



**Figura 6.7** – Difratoograma de raios-X para o caulino. C, caulinite; Q, quartzo; M, moscovite; F, feldspato.



**Figura 6.8** – Difratograma de raios-X para o resíduo. Q, quartzo; C, calcite; A, plagioclase; E, piroxena (enstatite); M, mica (moscovite).

#### 6.2.1.2 Análise química por fluorescência de raios-X

Este método permitiu verificar que os óxidos mais abundantes na argila vermelha são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , no caulino  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e no resíduo  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , respetivamente pela ordem decrescente de abundância (Tabela 6.9).

Desta análise foi ainda possível identificar zinco (Zn), chumbo (Pb), estanho (Sn) e cobre (Cu), como elementos vestigiais (<1%) do resíduo, por ordem decrescente de abundância.

**Tabela 6.9** – Tabela ilustrativa dos principais elementos químicos presentes na argila vermelha, no caulino e no resíduo.

Elementos	Composição (%)		
	Argila vermelha	Caulino	Resíduo
$\text{SiO}_2$	58,06	47,55	53
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,03	36,3	6,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,9	1,2	6,3
$\text{CaO}$	0,64	0,12	15
$\text{MgO}$	2,31	0,23	2,2
$\text{Na}_2\text{O}$	0,28	0,2	4,5
$\text{K}_2\text{O}$	4,53	2	2
$\text{TiO}_2$	0,62	0,1	0,6
$\text{P}_2\text{O}_5$	-	-	4,5
Perda ao rubro	7,57	12,44	8,29

### 6.2.1.3 Teor em matéria orgânica

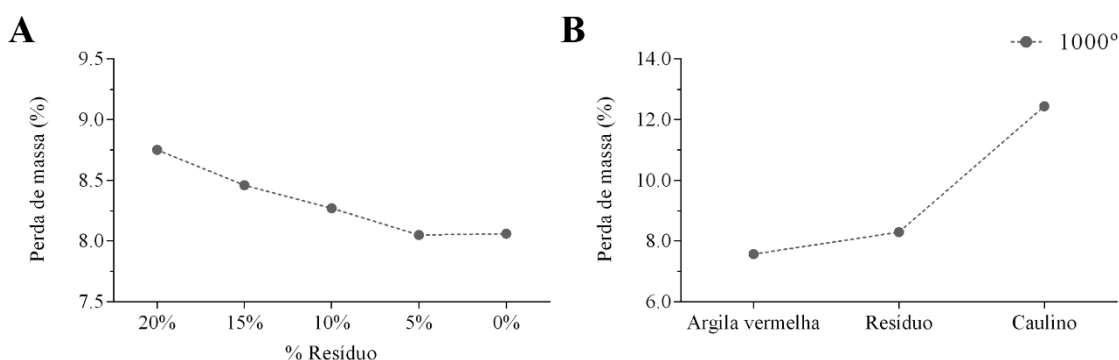
Através dos resultados obtidos (Tabela 6.10), verificou-se que a percentagem de matéria orgânica presente na argila vermelha, no caulino e no resíduo foi de, aproximadamente, **1,7%**, **5,4%** e **3,3%**, respetivamente. Apesar da presença de matéria orgânica acredita-se que, dada a ordem de grandeza dos resultados, a mesma não irá ter impacto negativo na plasticidade da pasta, cor e retração dos provetes.

**Tabela 6.10** – Valores da perda de massa da argila vermelha, caulino e resíduo após queima de matéria orgânica.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (%)
<b>Argila Vermelha</b>	10,17	10	<b>1,67</b>
<b>Caulino</b>	10,13	9,58	<b>5,43</b>
<b>Resíduo</b>	10	9,67	<b>3,3</b>

### 6.2.1.4 Perda de massa por ignição (perda ao rubro)

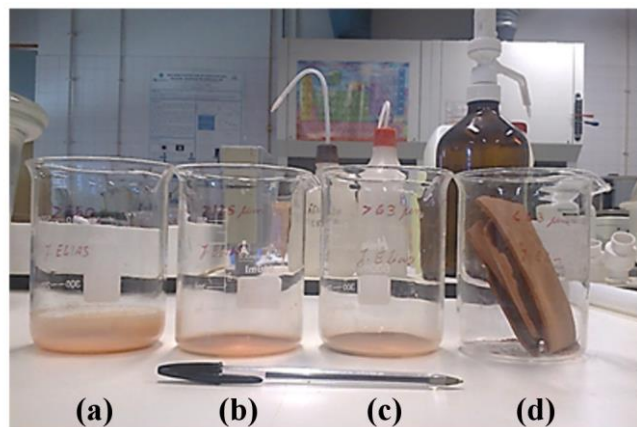
Da análise dos resultados, apresentados nos gráficos da Figura 6.9, verificou-se que, tanto a adição e aumento da percentagem de resíduo, como a incorporação de 5% de caulino à mistura, fizeram incrementar, ligeiramente, o valor da massa perdida, comparativamente com o da argila vermelha. Este parâmetro está, normalmente, associado à queima da matéria orgânica, a partir dos 450°C. Para além disso, a perda de massa também pode estar associada à queima de substâncias inorgânicas, presentes nas matérias-primas (Weng *et al.*, 2003).



**Figura 6.9** – Massa perdida (%) por ignição, a 1000°C, para cada mistura argilosa. Em (A), a mistura era composta por argila vermelha, 5% caulino e resíduo em várias percentagens. Em (B) é apresentada a massa perdida (%) para cada matéria-prima.

### 6.2.1.5 Distribuição dimensional das partículas (análise granulométrica)

O ensaio granulométrico permitiu caracterizar as dimensões das partículas da argila vermelha através da quantificação da porção de material retido em cada um dos peneiros (Figura 6.10).



**Figura 6.10** – Distribuição granulométrica da argila vermelha, retida nos peneiros de (a) 250, (b) 125 e (c) 63µm e (d) passada no peneiro 63µm, ordenados da esquerda para a direita.

**Tabela 6.11** – Distribuição granulométrica da argila vermelha nos peneiros utilizados.

Ref. Peneiro	Massa retida (g)	Massa que passa (g)	%Retida	% Acumulada retida	% Acumulada que passa
250	0,17	118,89	<b>0,14</b>	0,14	<b>99,86</b>
125	0,35	118,71	<b>0,29</b>	0,44	<b>99,56</b>
63	1,34	117,72	<b>1,13</b>	1,56	<b>98,44</b>
<63	117,2	-	<b>98,44</b>	100	<b>0</b>

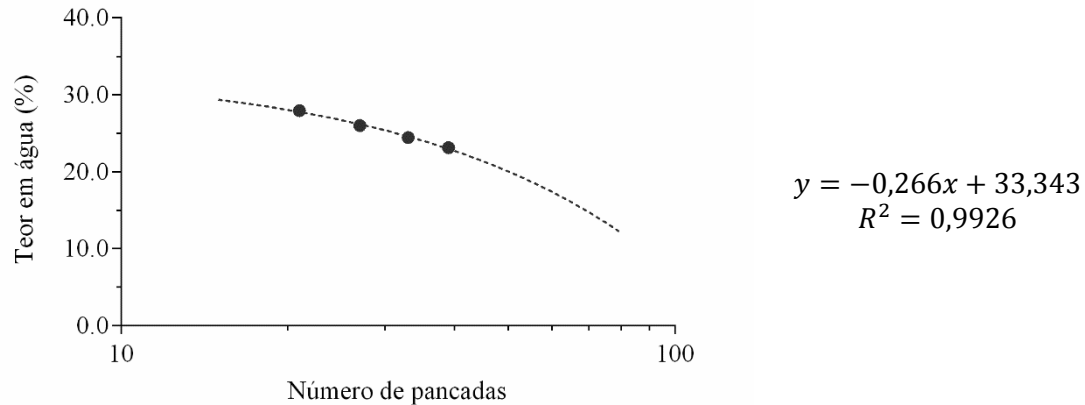
A partir da análise dos resultados obtidos (Tabela 6.11), verificou-se que a argila vermelha utilizada como matéria-prima base é essencialmente constituída (~98,44%) por partículas inferiores a 63µm.

## 6.2.2 Ensaio de caracterização das pastas argilosas

### 6.2.2.1 Limites de consistência

Em similitude com o estudo prévio, também nesta fase foi realizado um ensaio de caracterização das novas misturas. Assim, determinaram-se os dois limites, de liquidez e de plasticidade, para as misturas com 0, 5, 10, 15 e 20% de resíduo. Os valores obtidos dos limites de liquidez podem ser observados nos gráficos das Figuras 6.2, 6.4, 6.11, 6.12 e 6.13 (valores no Anexo I. a-e) e os dos limites de plasticidade nas Tabelas 6.2, 6.4, 6.12, 6.13 e 6.14. Após a obtenção de cada limite, foram calculados os respectivos índices de plasticidade.

a) Proverte com mistura de argila vermelha com 15% de resíduo e 5% de caulino



**Figura 6.11** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (escala logarítmica) para uma mistura de argila com 15% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

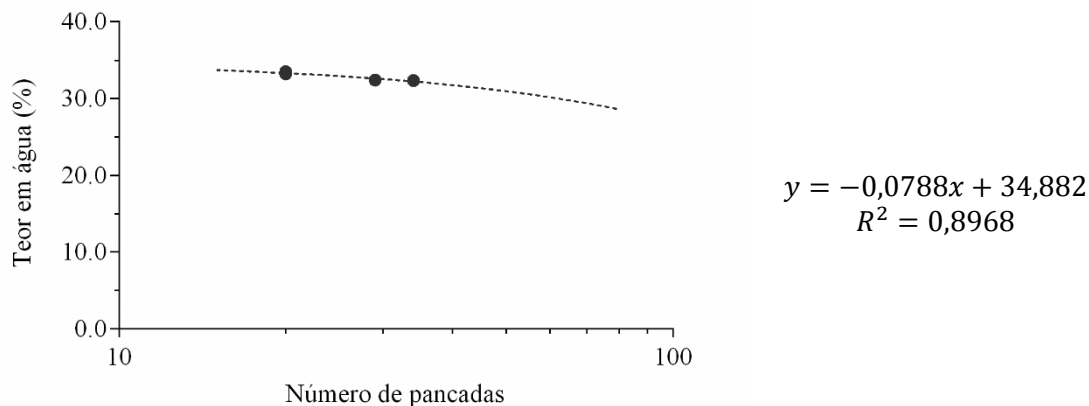
Da equação presente na Figura 6.11, resultante da regressão linear dos 4 valores de teor em água, calculou-se um valor de **27%** para o limite de liquidez referente à mistura de argila com 15% de resíduo e 5% de caulino.

**Tabela 6.12** – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 15% de resíduo e 5% de caulino.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	39,33	48,29	46,92	49,45	49,21	49,77	45,88	43,71
Amostra húm + Cápsula (g)	40,31	49,19	47,98	50,97	50,70	50,68	47,01	44,81
Amostra seca + Cápsula (g)	40,17	49,05	47,82	50,72	50,47	50,56	46,84	44,64
Amostra húm (g)	0,98	0,90	1,06	1,52	1,49	0,91	1,13	1,10
Amostra seca (g)	0,84	0,76	0,90	1,27	1,26	0,79	0,96	0,93
Água (g)	0,14	0,14	0,16	0,25	0,23	0,12	0,17	0,17
Teor em água (%)	16,67	18,42	17,78	19,69	18,25	15,19	17,71	18,28
Teor em água médio (%)	17,75							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>18</b>							

A partir dos limites de liquidez e de plasticidade obtidos para esta mistura, utilizando a Eq. 5.3, obteve-se um índice de plasticidade de **9%**.

b) Provete com mistura de argila vermelha com 10% de resíduo e 5% de caulino



**Figura 6.12** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (escala logarítmica) para uma mistura de argila com 10% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

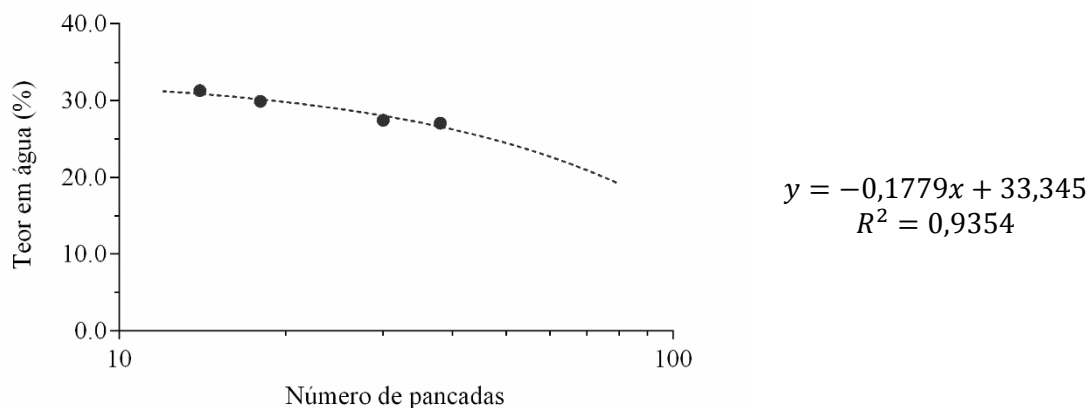
Da equação presente na Figura 6.12, resultante da regressão linear dos 4 valores de teor em água, estimou-se um valor de **33%** para o limite de liquidez referente à mistura de argila com 10% de resíduo e 5% de caulino.

**Tabela 6.13** – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 10% de resíduo e 5% de caulino.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	23,05	34,48	33,73	23,08	33,16	23,01	28,92	22,58
Amostra húm + Cápsula (g)	24,32	35,60	34,70	24,05	34,12	24,17	30,37	23,77
Amostra seca + Cápsula (g)	24,09	35,41	34,52	23,89	33,96	23,96	30,13	23,57
Amostra húm (g)	1,27	1,12	0,97	0,97	0,96	1,16	1,45	1,19
Amostra seca (g)	1,04	0,93	0,79	0,81	0,80	0,95	1,21	0,99
Água (g)	0,23	0,19	0,18	0,16	0,16	0,21	0,24	0,20
Teor em água (%)	22,12	20,43	22,78	19,75	20,00	22,11	19,83	20,20
Teor em água médio (%)	20,90							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>21</b>							

A partir dos limites de liquidez e de plasticidade obtidos para esta mistura, utilizando a Eq. 5.3, calculou-se um índice de plasticidade de **12%**.

c) Provete com mistura de argila vermelha com 5% de resíduo e 5% de caulino



**Figura 6.13** – Gráfico do teor em água (%) em função do número de pancadas (escala logarítmica) para uma mistura de argila com 5% de resíduo e 5% de caulino. A curva a tracejado representa o ajuste da recta de regressão linear aos 4 valores apresentados (equação à direita, com respetivo coeficiente de determinação).

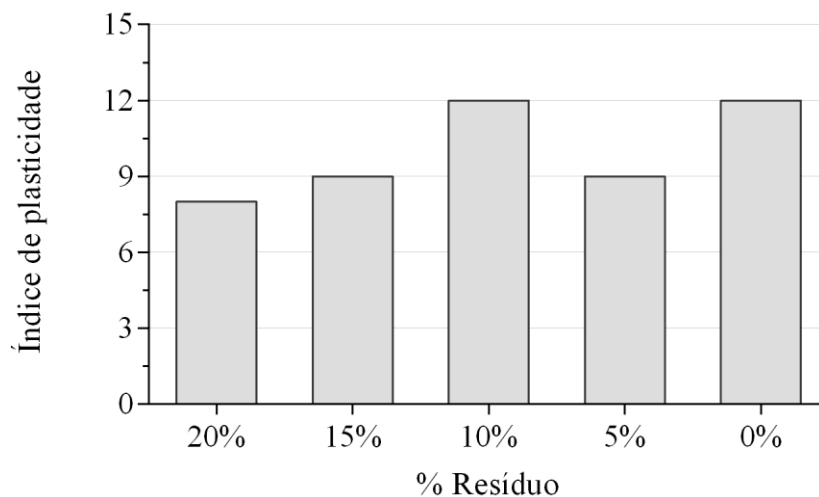
Da equação presente na Figura 6.13, resultante da regressão linear dos 4 valores de teor em água, calculou-se um valor de **29%** para o limite de liquidez referente à mistura de argila vermelha com 5% de resíduo e 5% de caulino.

**Tabela 6.14** – Limite de plasticidade para uma mistura de argila vermelha com 5% de resíduo e 5% de caulino.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	23,05	34,48	33,73	23,08	33,16	23,01	28,92	22,58
Amostra húm + Cápsula (g)	23,84	35,27	34,80	24,13	34,10	24,02	29,91	23,38
Amostra seca + Cápsula (g)	23,70	35,15	34,62	23,96	33,95	23,84	-	23,25
Amostra húm (g)	0,79	0,79	1,07	1,05	0,94	1,01	0,99	0,80
Amostra seca (g)	0,65	0,67	0,89	0,88	0,79	0,83	-	0,67
Água (g)	0,14	0,12	0,18	0,17	0,15	0,18	-	0,13
Teor em água (%)	21,54	17,91	20,22	19,32	18,99	21,69	-	19,40
Teor em água médio (%)	19,87							
<b>Limite de Plasticidade (%)</b>	<b>20</b>							

A partir dos limites de liquidez e de plasticidade, obtidos para esta mistura, utilizando a Eq. 5.3, estimou-se um índice de plasticidade de **9%**.

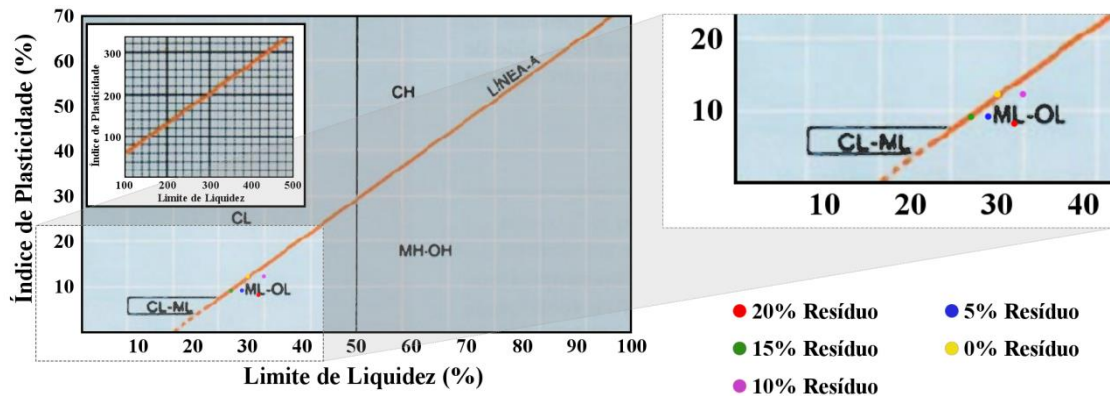
Face aos resultados obtidos, sumarizados na Figura 6.14, verificou-se que a percentagem de resíduo tem pouca influência no índice de plasticidade, tendo-se observado uma ligeira diminuição com o aumento das percentagens de resíduo adicionadas à mistura, exceto para 10%, onde esse valor se manteve inalterado. Constatou-se ainda que a mistura com menor índice de plasticidade foi a correspondente aos 20% de resíduo.



**Figura 6.14** – Índice de plasticidade para as várias percentagens de resíduo incorporadas nas misturas.

Recorrendo à carta de plasticidade de Casagrande, foi possível representar através da marcação de pontos (Figura 6.15) e classificar cada uma das misturas em função do limite de liquidez e do respetivo índice de plasticidade. Observando os vários pontos traçados, constatou-se que a adição de resíduo não interferiu, significativamente, no valor da sua plasticidade, estando praticamente todos eles num domínio ML (siltes de baixa plasticidade). Contudo, como os pontos referentes à mistura dos 0% e do 15% de resíduo se situaram aproximadamente sobre a “linha A”, houve a necessidade de recorrer à Eq. 5.4 para confirmar se o ponto se situava acima ou abaixo desta. Deste modo, substituindo-se o IP estimado do ensaio, constatou-se que o valor do LL da mistura referente aos 0% (amarelo) se encontrava acima do valor obtido do ensaio, concluindo-se que o ponto se situa abaixo da “linha A”. Relativamente à mistura dos 15% (verde), como o LL se situou abaixo do valor ensaiado, concluiu-se que o ponto está acima da “linha A”. Deste modo apenas a mistura de 15% de resíduo poderá ser classificada como CL (argila de baixa plasticidade).

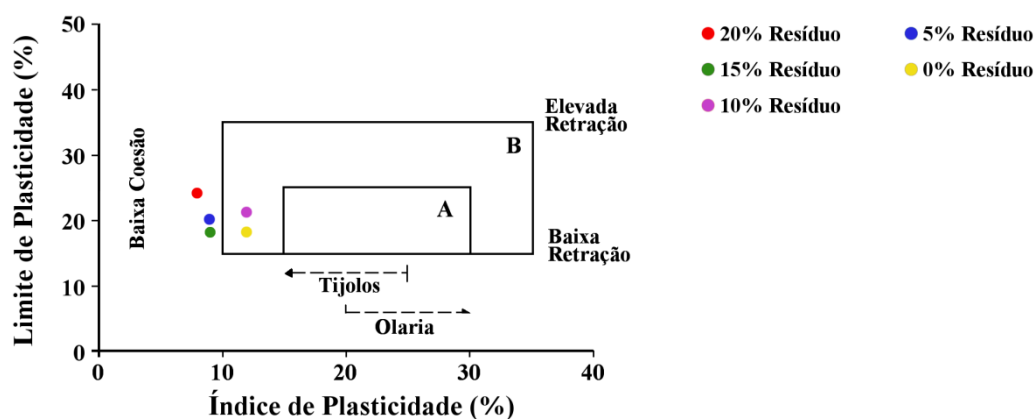




**Figura 6.15** – Carta de plasticidade de Casagrande (adaptado de Gonzáles de Vallejo *et al.*, 2002) com representação aproximada dos valores ensaiados das várias misturas.

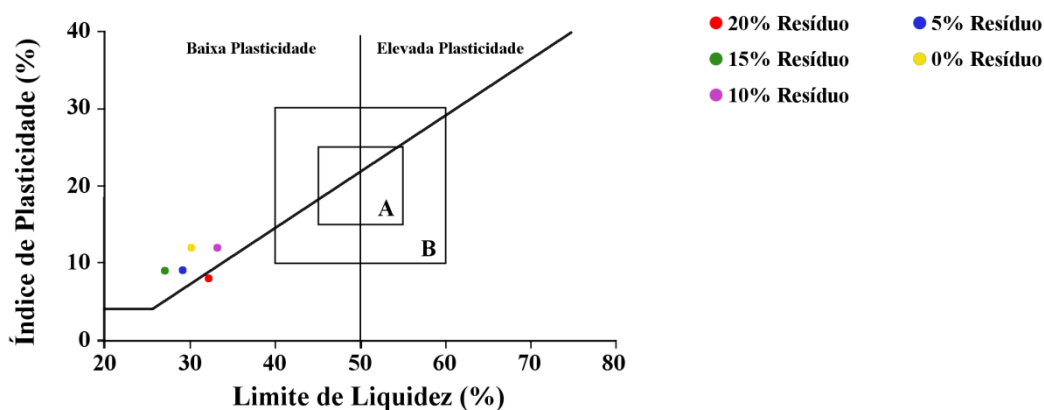
De acordo com o diagrama de trabalhabilidade de Bain & Highley (1979) (Figura 6.16), foi possível, com base no limite e índice de plasticidade, classificar a mistura de acordo com a sua trabalhabilidade. Verificou-se que os pontos se encontram bastante próximos, destacando-se a mistura dos 20% de resíduo com o menor valor de trabalhabilidade devido à sua baixa coesão. Das misturas, apenas a de 10% de resíduo se encontra num domínio aceitável de trabalhabilidade, verificando-se a sua possível utilização no fabrico de tijolos. Verificou-se ainda que, de um modo geral, as várias pastas possuem média a baixa retração e que o aumento do resíduo, com exceção dos 15%, induz um aumento da retração.

Uma alternativa para conseguir corrigir esse aspeto seria proceder à adição de um material que permitisse aumentar a sua plasticidade, por exemplo aumentar a percentagem de caulino na mistura, de modo a situá-la numa zona gráfica de melhor trabalhabilidade.



**Figura 6.16** – Diagrama de trabalhabilidade de argilas (Bain & Highley, 1979) com representação dos valores ensaiados das várias misturas. *A*, domínio ótimo; *B*, domínio aceitável.

A partir do diagrama de Casagrande com os domínios de Gippini (1969) foi possível, com base no índice de plasticidade e limite de liquidez, verificar que as várias pastas não se inserem dentro do domínio recomendado para a aplicação da extrusão, como método de fabrico (Figura 6.17). Para que tal possa acontecer seria necessária a adição de material de carácter mais plástico.



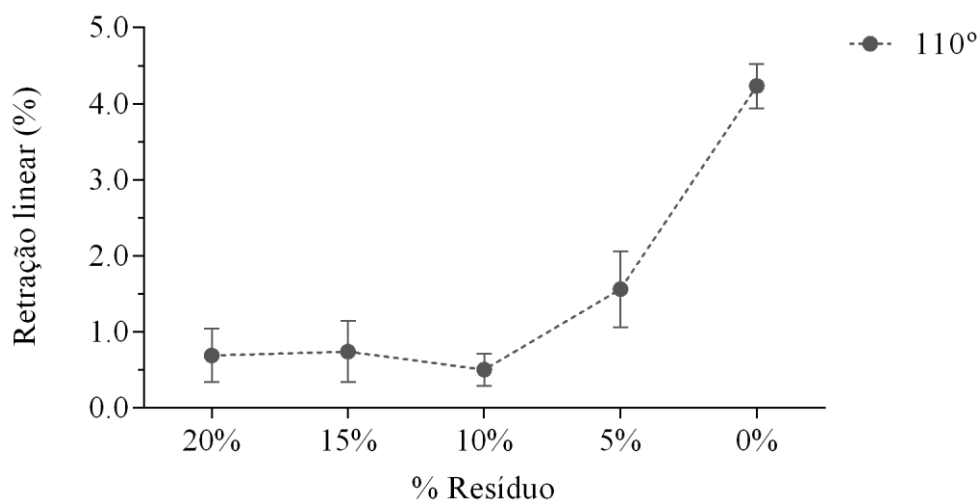
**Figura 6.17** – Diagrama de Casagrande com domínios de Gippini (1969) relativos à extrusão (adaptado de Sena da Fonseca *et al.*, 2014) com representação dos valores ensaiados das várias misturas. *A*, domínio ótimo; *B*, domínio aceitável.

## 6.2.3 Ensaios de caracterização dos provetes cerâmicos secos

### 6.2.3.1 Retração linear verde-seco

Após a secagem dos provetes a 110°C, determinou-se a retração para cada um deles tendo sido seguidamente calculada a média das retrações para cada conjunto de provetes, relacionando-a com a percentagem de resíduo incorporado.

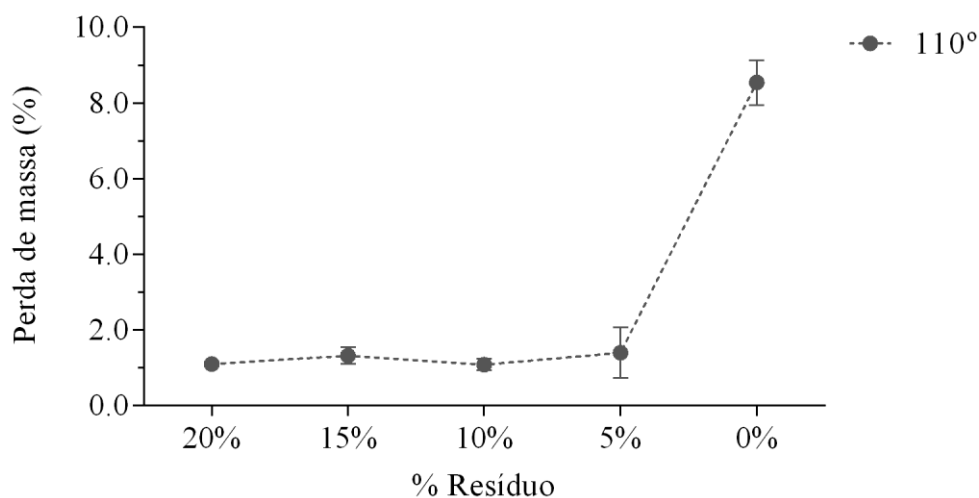
A partir dos resultados obtidos neste ensaio (Figura 6.18), observa-se que o aumento da percentagem de resíduo incorporado é inversamente proporcional à percentagem de retração média dos provetes. De entre os provetes ensaiados, destacam-se os correspondentes aos 10, 15 e 20%, com um valor de retração inferior a 1%.



**Figura 6.18** – Média da porcentagem de retração linear após secagem dos provetes cerâmicos em função da porcentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.

#### 6.2.3.2 Perda de massa verde-seco

Após a secagem dos provetes, foi também determinada a porcentagem de massa perdida, avaliada como média desses valores para cada conjunto de provetes. Da análise dos resultados (Figura 6.19), verificou-se que, tal como para a retração, os valores da perda de massa verde-seco têm o mesmo comportamento, sendo a porcentagem de resíduo inversamente proporcional a este parâmetro. Constatou-se ainda que os valores da perda de massa dos provetes com a adição do resíduo foram significativamente reduzidos comparativamente aos dos provetes base (0% de resíduo), em aproximadamente 4 a 5%.

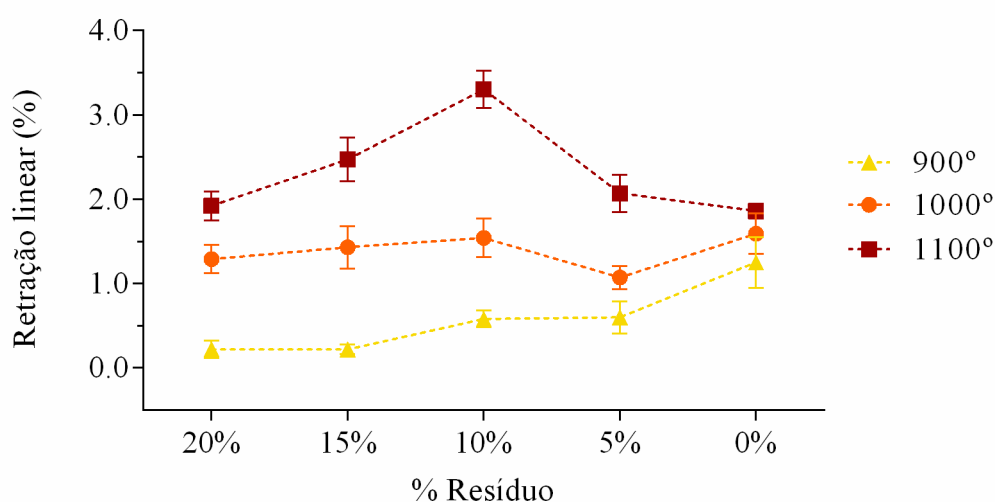


**Figura 6.19** – Média da porcentagem de massa perdida após secagem dos provetes cerâmicos em função da porcentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam o desvio-padrão da média.

## 6.2.4 Ensaios de caracterização dos provetes cerâmicos cozidos

### 6.2.4.1 Retração linear seco-cozido

Relativamente aos resultados de retração linear seco-cozido obtidos no ensaio (Figura 6.20; valores no Anexo II. a-e). Tal como esperado, verificou-se que os valores da retração aumentaram com o aumento da temperatura de cozedura. Verificou-se também, que a incorporação de resíduo não influenciou este parâmetro, sendo portanto um aspeto positivo.

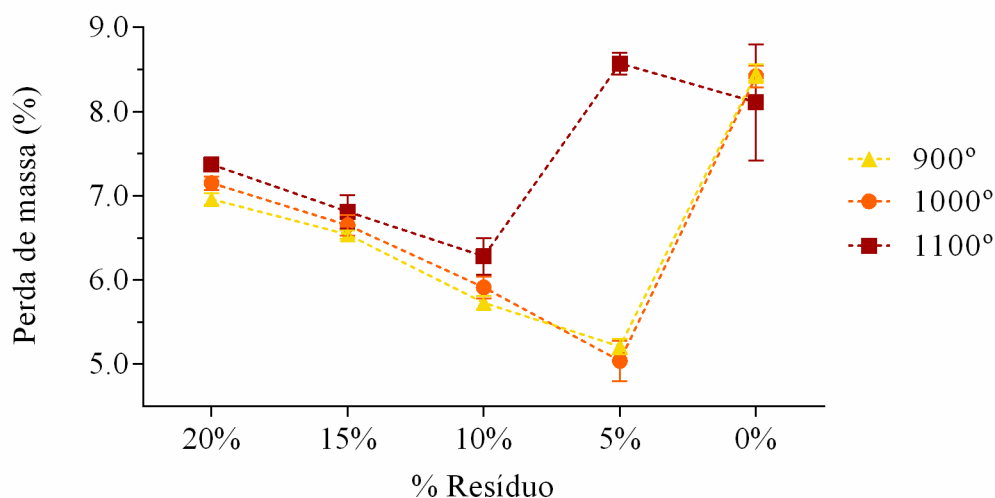


**Figura 6.20** – Média da percentagem de retração linear após cozedura dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.

Constatou-se ainda que, os provetes com resíduo incorporado, sujeitos a um patamar de queima de 900°C, apresentavam, em média, uma retração inferior aos provetes sem a adição de resíduo, com particular destaque para os de 20 e 15%. Os provetes cozidos a 1000°C apresentaram também, em média, valores de retração inferiores aos valores padrão, embora, neste caso, se destacassem, com o menor valor, os provetes com 5% de resíduo incorporado. A 1100°C, os provetes apresentaram um valor médio de retração superior às dos provetes padrão, destacando-se os provetes com 10 e 15% com os valores mais altos.

### 6.2.4.2 Perda de massa seco-cozido

De acordo com os resultados obtidos (Figura 6.21; valores no Anexo III. a-e), verificou-se que o aumento da temperatura de cozedura proporcionou um aumento da massa perdida, especialmente nos provetes com adição de resíduo igual ou superior a 10%.



**Figura 6.21** – Média da percentagem de massa perdida dos provetes cerâmicos após cozedura em função da percentagem de resíduo contido na mistura. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.

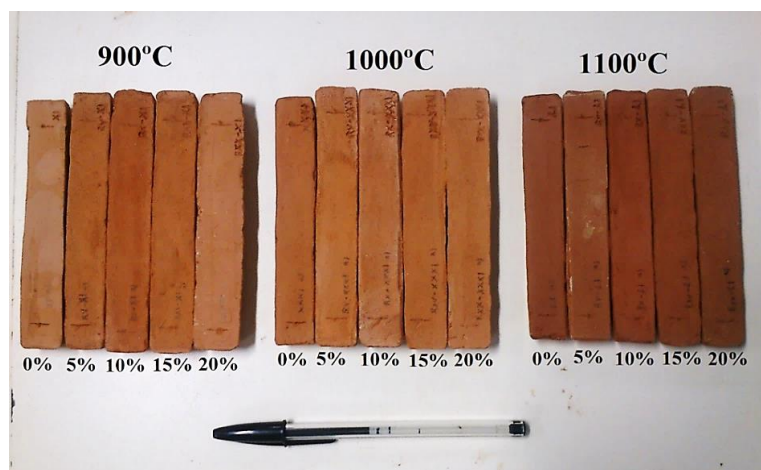
Dessa análise constatou-se ainda que a temperatura de cozedura não influenciou o valor médio da massa perdida dos provetes, com exceção para os de 5% de resíduo, no qual se notou uma transição considerável entre a massa perdida dos provetes cozidos a 900 ou 1000°C para os cozidos a 1100°C.

Verificou-se ainda que, para os provetes com resíduo incorporado, cozidos a 900°C, o valor médio de retração se encontrou abaixo do valor padrão. Relativamente aos provetes cozidos a 1000°C, o valor médio da retração, seguiu o mesmo comportamento. A 1100°C, apenas os provetes com 5% de resíduo, se comportaram de forma diferente, atingindo um valor médio próximo de 9%.

Assim, de um modo geral, estes dados sugerem que a adição de resíduo foi benéfica, na medida em que, após a cozedura, o material cerâmico manteve a sua massa.

#### 6.2.4.1 Análise colorimétrica

Analisando macroscopicamente os vários provetes cozidos, (Figura 6.22), foi possível diferenciar, com alguma facilidade, uma gradação da cor dos provetes cozidos a 1100°C relativamente às restantes. Essa mudança de coloração, ocorrida entre esses estágios, pode-se dever à oxidação do ferro (Roveri *et al.*, 2007). Ainda a partir dessa análise qualitativa, verificou-se que a percentagem de resíduo não interferiu, significativamente, na coloração dos provetes, sendo difícil fazer essa distinção.



**Figura 6.22** – Fotografia de um provete representativo de cada mistura com respectiva percentagem de resíduo (0, 5, 10, 15 e 20%), submetido a cada patamar de temperatura (900, 1000 e 1100°C). Da observação macroscópica apenas é possível distinguir as diferentes luminosidades e cromaticidades de cada amostra, comparativamente a outras temperaturas de cozedura.

Para avaliar a cor dos provetes cerâmicos, recorreu-se ao equipamento de análise colorimétrica para a determinação da média de três dimensões do espaço de cor (Tabela 6.15; Anexo IV. a-e). Este aparelho avalia a cromaticidade e luminosidade das amostras sob a forma de três parâmetros ( $L^*$ , *luminosidade*;  $a^*$ , *coordenada vermelho-verde/tonalidade*;  $b^*$ , *coordenada amarelo-azul/saturação*).

**Tabela 6.15** – Valores médios de cada parâmetro obtidos da análise colorimétrica dos provetes para cada percentagem de resíduo e respetiva temperatura de cozedura.

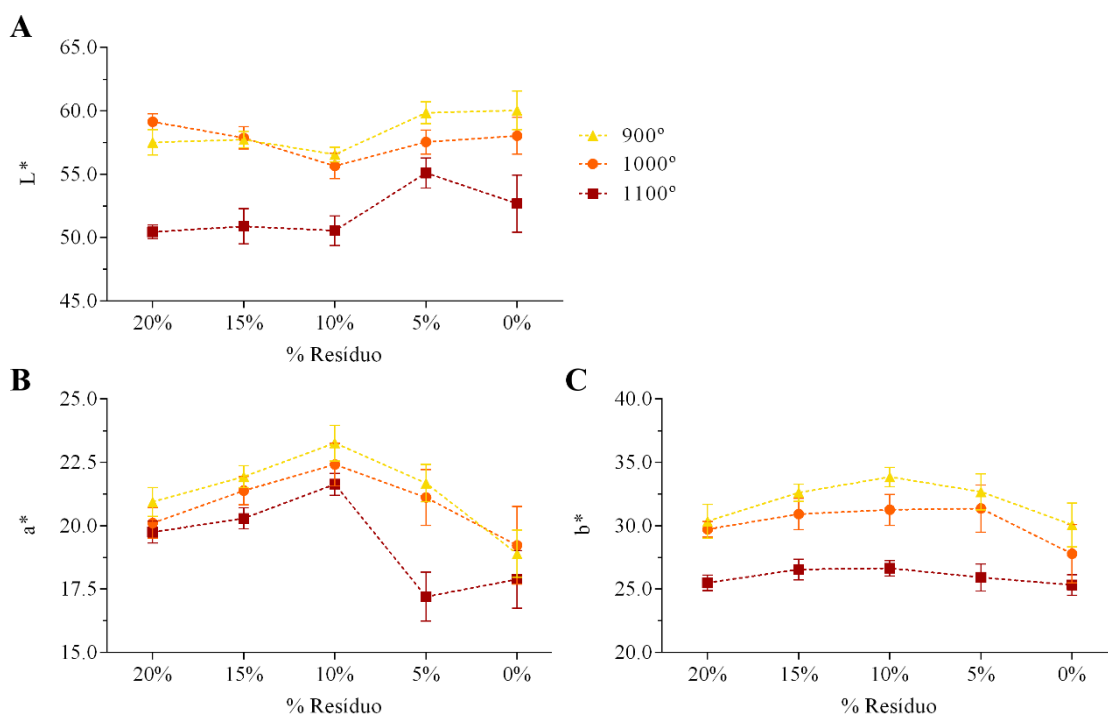
Temperatura	Coordenadas	20%	15%	10%	5%	0%
900°C	$L^*$	57,60	57,63	56,57	59,99	60,17
	$a^*$	20,84	21,93	23,38	21,69	18,68
	$b^*$	30,23	32,76	33,86	32,88	29,79
1000°C	$L^*$	58,98	58,10	55,81	58,43	58,38
	$a^*$	20,12	21,33	22,60	21,20	19,10
	$b^*$	29,79	30,98	31,35	31,38	27,53
1100°C	$L^*$	50,52	50,81	50,70	55,46	53,19
	$a^*$	19,80	20,29	21,60	16,95	18,25
	$b^*$	25,55	26,65	26,63	25,73	25,13

De um modo geral, o parâmetro  $L^*$  apresenta valores bastante próximos entre si, diminuindo com o aumento do resíduo, exceto para os 10%, e aumentando com a temperatura de cozedura, exceto para os 15% e 20% (Figura 6.23). Assim, verificou-se uma menor luminosidade dos provetes cozidos a 1100°C, comprovando a diferença de cor visível macroscopicamente.

Relativamente à cromaticidade, entenda-se tonalidade ( $a^*$ ) e saturação ( $b^*$ ), os valores para cada patamar de temperatura, encontraram-se também bastante próximos, sendo possível verificar uma

diminuição do valor desses parâmetros, com o aumento da temperatura de cozedura, manifestado pelos tons mais acastanhados.

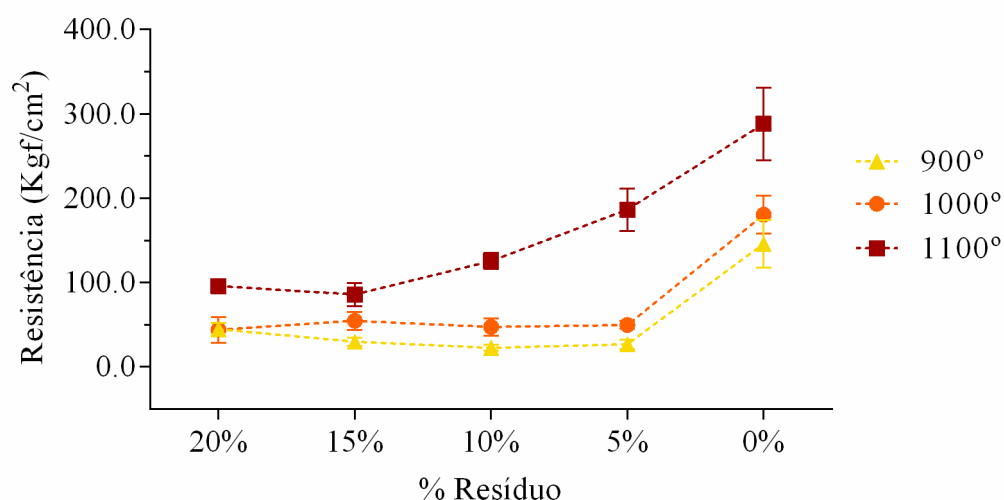
A proximidade de resultados indica que a adição de resíduo praticamente não afeta a cor do material cerâmico ensaiado, aspecto este muito positivo, na medida em que, este parâmetro pode afetar o domínio das aplicações industriais.



**Figura 6.23** – Média dos parâmetros (A)  $L^*$ , luminosidade; (B)  $a^*$ , coordenada vermelho-verde representativas da tonalidade e (C)  $b^*$ , coordenada azul-amarela, representativa da saturação em função da percentagem de resíduo e temperatura de cozedura dos provetes cerâmicos. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.

#### 6.2.4.2 Resistência à flexão sob carga centrada

A partir dos resultados obtidos do ensaio da flexão (Figura 6.24; valores no Anexo V. a-e), verificou-se que o aumento da temperatura de queima induziu nos provetes um aumento da sua resistência à flexão sob carga centrada. Para além disso, visualizou-se uma proximidade entre os valores da resistência para os provetes com resíduo cozidos a 900 e 1000°C, em especial nos com 20% de resíduo. Também se observou uma transição significativa entre o valor da resistência dos provetes cozidos nos patamares anteriormente referidos e nos cozidos a 1100°C. Isto pode dever-se, possivelmente, ao processo de sinterização ter ocorrido a partir dos 1000°C, no qual se dá a colmatação dos vazios no material cerâmico e, por sua vez, o incremento da sua resistência (Roveri *et al.*, 2007; Yoshimura *et al.*, 2005).



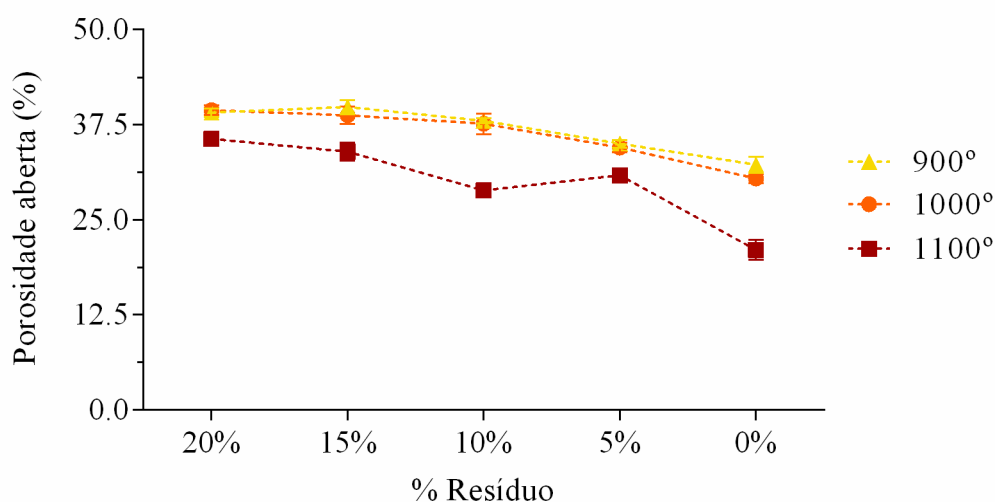
**Figura 6.24** – Média da resistência à flexão (Kgf/cm<sup>2</sup>) dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura. As barras de erro representam um desvio-padrão da média.

Verificou-se ainda que a adição de resíduo provocou uma redução da resistência do material cerâmico. Assim, pode-se assumir que a sua adição tenha condicionado o processo de sinterização, sendo necessário fornecer maior temperatura para que tal ocorra.

#### 6.2.4.3 Porosidade aberta, Absorção de água e Massa volúmica aparente

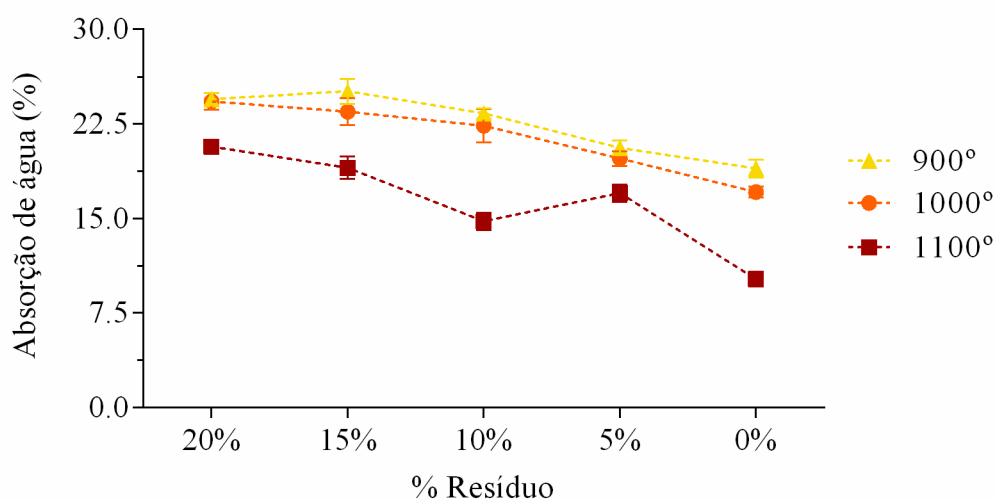
Durante o processo de cozedura, ocorre a colmatção nos poros que, por sua vez, leva à diminuição do volume total desses vazios e, por conseguinte, das dimensões do material cerâmico. Face aos resultados obtidos para a porosidade aberta (Figura 6.25; Anexo VI. a-e), verificou-se uma diminuição desse valor com o aumento da temperatura de cozedura. Com a adição de resíduo verificou-se um ligeiro aumento da porosidade. De um modo geral, os valores desse parâmetro são relativamente elevados, devido, possivelmente, à existência de matéria orgânica nas matérias-primas. Constatou-se ainda que, para os provetes cozidos a 900 e 1000°C, os valores da porosidade encontram-se muito próximos. Relativamente aos provetes cozidos a 1100°C, notou-se uma clara diminuição da porosidade, reforçando, uma vez mais que, tendo o processo de sinterização iniciado a partir dos 1000°C, terá ocorrido uma maior colmatção dos poros no material cerâmico (Roveri *et al.*, 2007). Foi ainda possível destacar que, de entre os vários provetes com resíduo incorporado, cozidos a 1100°C, os que tinham 10% de resíduo adicionado apresentaram menor valor de porosidade e de absorção de água.





**Figura 6.25** – Média da porosidade aberta dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura.

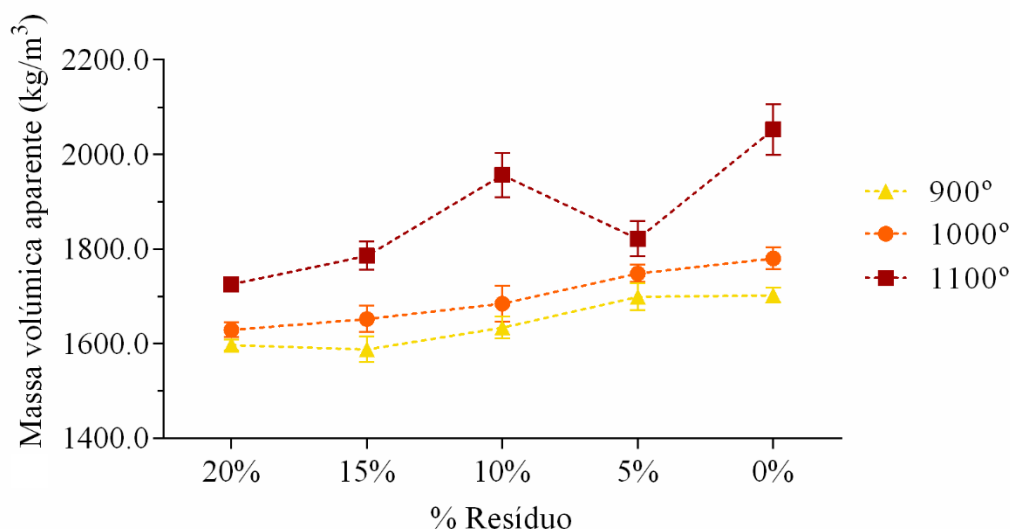
Relativamente à absorção de água dos provetes, pode-se comprovar que a ordem de valores segue o mesmo comportamento que os da porosidade aparente, ocorrendo a diminuição deste parâmetro com o aumento da temperatura de cozedura e com a diminuição da percentagem de resíduo (Figura 6.26; valores no Anexo VI. a-e). Segundo Velho *et al.* (1998), um material cerâmico é poroso quando apresenta uma absorção de água compreendida entre 10 e 20%. Assim, foi possível incluir nesta classificação todos os provetes cozidos a 1100°C e os provetes com 5% de resíduo incorporado.



**Figura 6.26** – Média da absorção de água dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura.

Por último, observando os valores obtidos para a massa volúmica aparente, ilustrados na Figura 6.27 e expressos no Anexo VI. a-e, verificou-se o aumento deste parâmetro com o aumento da

temperatura de cozedura e a sua diminuição com o aumento da percentagem de resíduo incorporado. Assim, constatou-se que o aumento dos vazios no cerâmico, fez diminuir a sua densidade que, por sua vez, pode ter sido afetada pelo processo de sinterização.

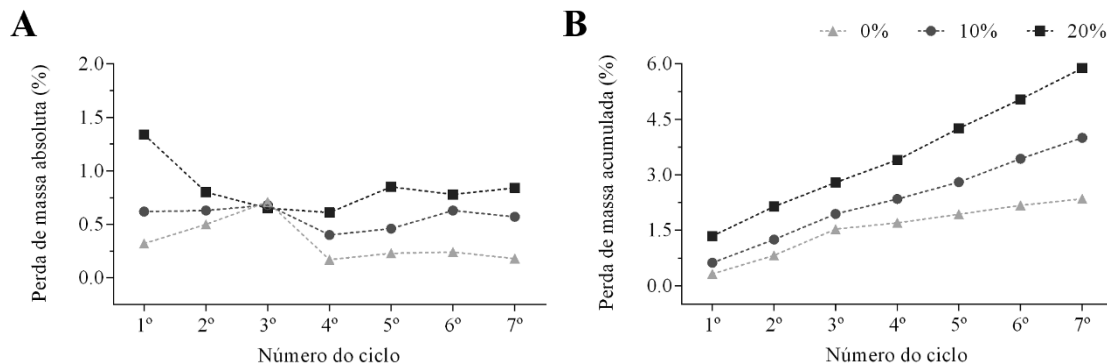


**Figura 6.27** – Média da massa volúmica aparente dos provetes cerâmicos em função da percentagem de resíduo e da temperatura de cozedura.

Observando cada conjunto de resultados obtidos para cada um dos parâmetros, foi possível relacioná-los entre si e garantir que o aumento da porosidade aberta se traduziu num aumento da absorção de água e numa diminuição da massa volúmica aparente como já observado por Weng *et al.* (2003), Eliche-Quesada *et al.* (2012) e Melchiades *et al.* (2001).

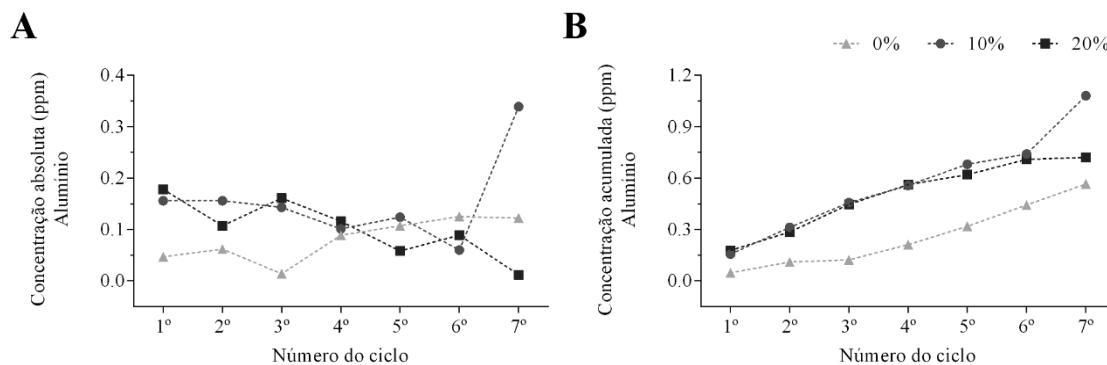
#### 6.2.4.4 Ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet

O ensaio de alteração por lixiviação com o Extrator de Soxhlet (Figura 6.28) provocou a degradação dos fragmentos dos provetes cerâmicos ao longo dos vários ciclos realizados. A adição e o aumento da percentagem de resíduo fizeram com que o material cerâmico se desgastasse mais, possivelmente devido à maior porosidade desses provetes. Relativamente à perda de massa, no final das 1750h de lixiviação, obteve-se, para os provetes com 0, 10 e 20% de resíduo, uma perda de 2, 4 e 6% de massa respetivamente (valores expressos no anexo VII. a). Apesar dessa alteração, macroscopicamente, as respetivas cores permaneceram praticamente inalteradas.



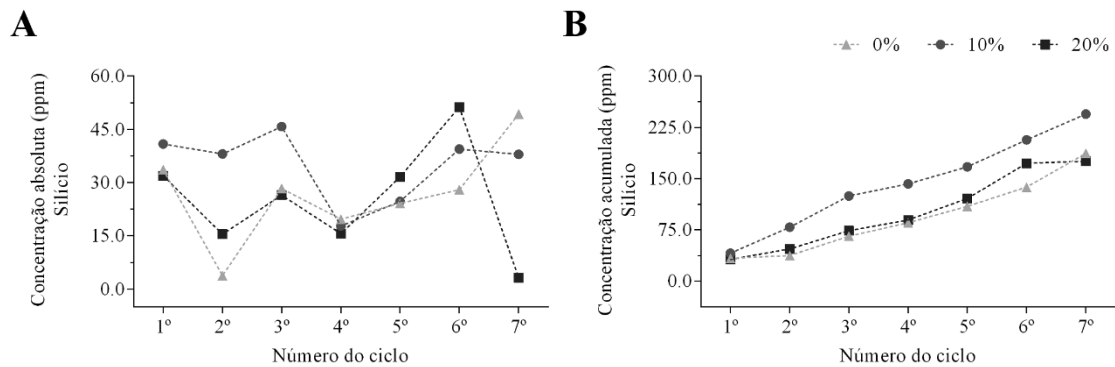
**Figura 6.28** – Perda de massa (A) absoluta e (B) acumulada (%) dos fragmentos cerâmicos em função da porcentagem de resíduo por cada ciclo de alteração.<sup>3</sup>

Analisando os óxidos presentes nas soluções obtidas no final de cada ciclo de alteração (Figuras 6.29 a 6.34), verificou-se que dos elementos estudados (Si, Al, Na, K, Mg, Ca e Fe) os que apresentaram maior concentração, ou seja, os que sofreram maior lixiviação, foram o silício, o potássio, o cálcio e o sódio, devido à correspondência associada às fases mineralógicas das matérias-primas utilizadas. Os restantes elementos encontraram-se em concentrações inferiores a 1,1%, exceto o ferro que não foi identificado em nenhum dos ciclos (valores expressos no anexo VII. b). Assim, tendo em conta a maior concentração de elementos detetada, verificou-se que os provetes com 0% de resíduo foram os que apresentaram maior suscetibilidade à lixiviação. Dos provetes com resíduo incorporado foram os de 10% que apresentaram menor concentração de elementos na água, sendo considerados os menos suscetíveis à alteração.

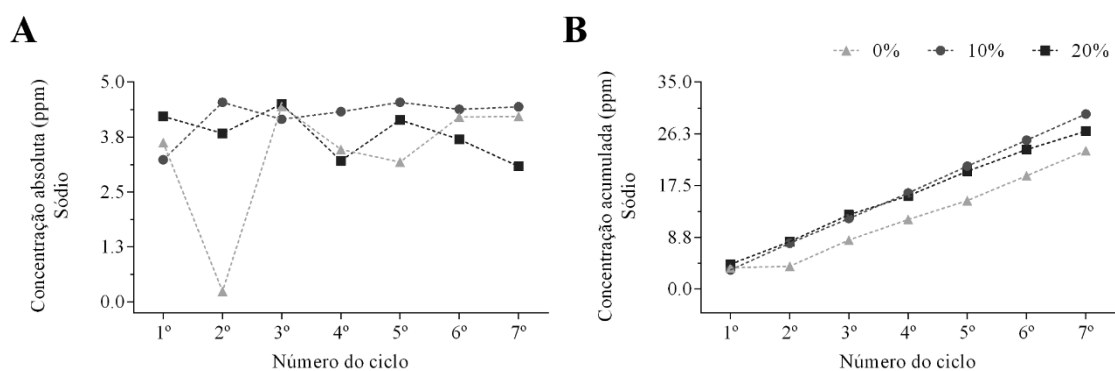


**Figura 6.29** – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de alumínio ao longo dos ciclos de alteração.

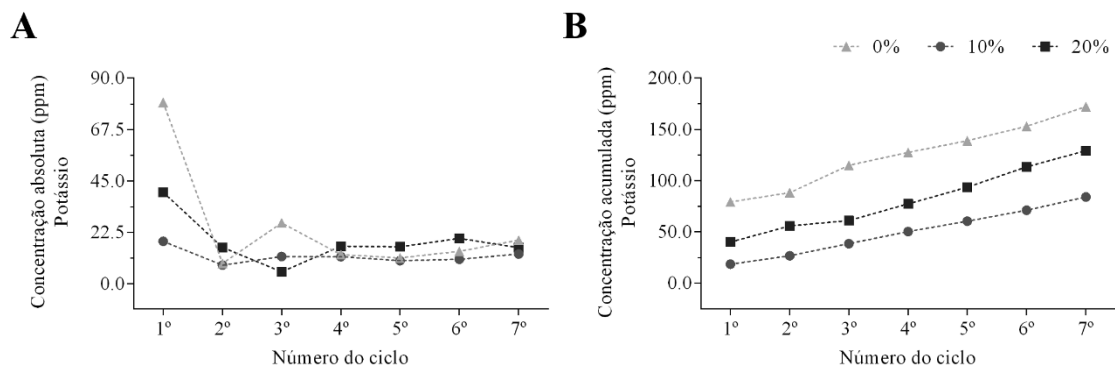
<sup>3</sup> O valor referente ao 3º ciclo poderá não corresponder ao real, devido a uma interrupção forçada do ciclo.



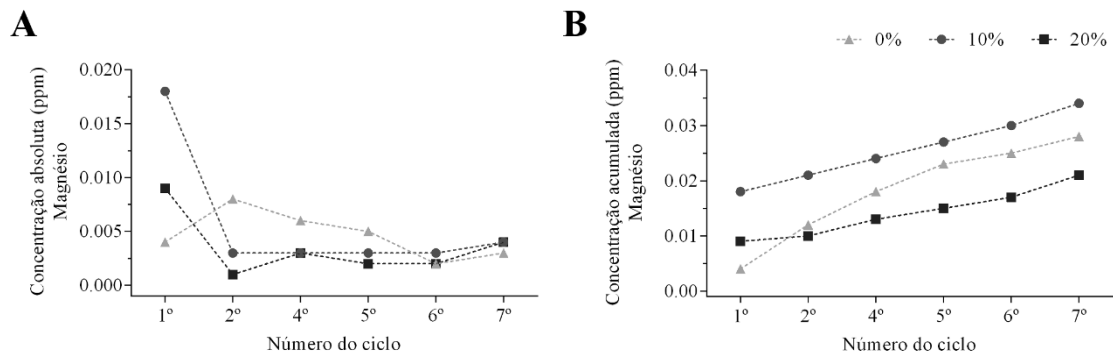
**Figura 6.30** – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de silício ao longo dos ciclos de alteração.



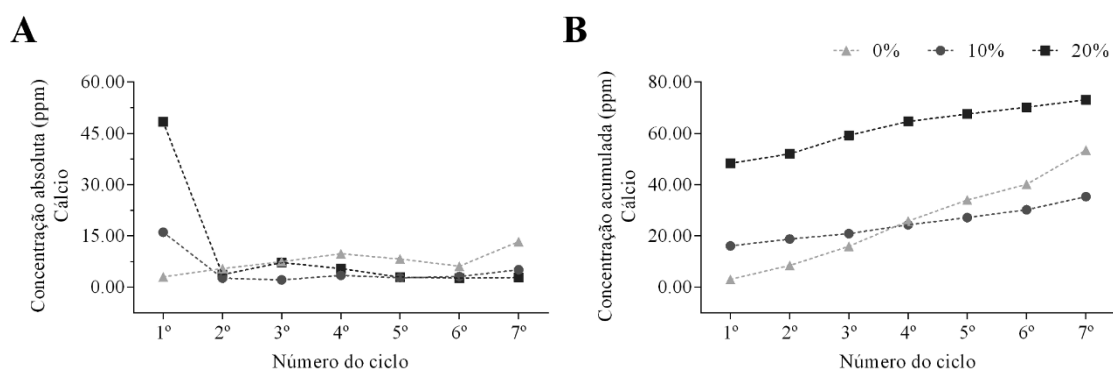
**Figura 6.31** - Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de sódio ao longo dos ciclos de alteração.



**Figura 6.32** – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de potássio ao longo dos ciclos de alteração.



**Figura 6.33** – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de magnésio ao longo dos ciclos de alteração. Os valores referentes ao 3º ciclo foram desprezados, neste caso, pois estavam a condicionar a coerência dos resultados.



**Figura 6.34** – Variação (A) absoluta e (B) acumulada da concentração (ppm) de cálcio ao longo dos ciclos de alteração.

# Capítulo

# 7

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo mostra que a incorporação de resíduo constituído por escórias resultante da incineração de RSU, adicionado em diferentes proporções na mistura, interferem nas propriedades das pastas argilosas e dos materiais cerâmicos com ele elaborados.

O resíduo é constituído maioritariamente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estando associada a fases cristalinas como o quartzo, calcite, feldspato (plagioclase), piroxena (enstatite) e mica (moscovite). Deste modo, associado ao quartzo está a diminuição da retração do material cerâmico (Albuquerque *et al.*, 2007), perda de plasticidade da mistura e um aumento da permeabilidade da peça crua (Barba & Feliu, 1997), à calcite o aumento de porosidade (Sena da Fonseca *et al.*, 2013) e aos feldspatos o incremento da ação fundente, diminuindo o ponto de fusão e conferindo ao material cerâmico menor porosidade e uma melhoria da resistência mecânica (Soares *et al.*, 2014; Gomes, 1990; Riella *et al.*, 2002; Grimshaw, 1971 e Moura & Velho, 2011).

Relativamente ao comportamento plástico da pasta argilosa conclui-se que a adição de resíduo desencadeou uma ligeira diminuição na sua plasticidade quando comparativamente com a mistura de referência (0% resíduo). Essa perda de plasticidade deveu-se às características não plásticas associadas aos constituintes do resíduo, tendo sido incorporado o caulino em todas as misturas para tentar compensar esse facto.

Analisando a retração linear ocorrida nos provetes cozidos, foi possível concluir que este parâmetro não diferiu muito entre as várias percentagens de resíduo, o que levou a assumir que até uma incorporação de 20% o valor da retração foi praticamente constante. Apesar disso, verificou-se que a incorporação de resíduo foi, principalmente, benéfica nos provetes cozidos a 900°C, onde a retração foi inferior à dos provetes padrão (0%). Deste modo, permitirá a utilização de menores quantidades de matérias-primas naturais no fabrico destes materiais.

Relativamente à perda de massa após queima foi visível uma ligeira redução deste parâmetro com a adição de resíduo, no entanto, com o aumento da sua incorporação no cerâmico este tende a

aproximar-se do valor padrão. Concluiu-se assim que, até uma incorporação de 20%, o material cerâmico apresentou valores abaixo do valor de referência.

Face aos resultados referentes à tonalidade dos provetes cerâmicos cozidos foi possível inferir que a adição de resíduo, até uma incorporação de 20%, praticamente não interferiu na cor apresentada pelo material cerâmico após cozedura.

A adição de resíduo conferiu aos provetes uma redução da resistência à flexão sob carga centrada. Os valores mais aceitáveis foram obtidos para os provetes com resíduo cozidos a 1000°C com, aproximadamente, 50kgf/cm<sup>2</sup> e para os cozidos a 1100°C compreendidos entre 100 e 200kgf/cm<sup>2</sup>. De entre as várias percentagens de resíduo adicionadas, a correspondente aos 5%, foi aquela em que foram obtidos provetes cerâmicos mais resistentes. Notou-se ainda que este parâmetro foi fortemente influenciado pelo teor em alumina, pela porosidade (Yoshimura *et al.*, 2005) e pelo processo de sinterização (Roveri *et al.*, 2007), que se manifestou com a diferença de resistências apresentadas entre os provetes cozidos a 900 ou 1000°C para os 1100°C.

Os resultados mostram ainda que o uso deste resíduo proporcionou um aumento da porosidade aberta e da absorção de água e uma diminuição da massa volúmica aparente, originado pela calcinação. Este aspeto torna-se interessante no caso de pretender um material leve, por exemplo, para aplicar como revestimento cerâmico. Por outro lado, o aumento da temperatura de queima originou uma diminuição da porosidade aberta e da absorção de água, tendo a massa volúmica aparente aumentado. Segundo Velho *et al.* (1998), um material é considerado poroso quando possui uma absorção de água compreendida entre 10-20%. Assim, foi possível incluir nessa classificação os provetes cozidos a 1100°C. Os restantes materiais cerâmicos possuem uma absorção de água superior, sendo eles muito porosos. Assim, considerando que o aumento da porosidade no cerâmico faz diminuir a sua condutividade térmica, pode-se assumir que esses materiais cerâmicos apresentam potencial enquanto isolante térmico e acústico (Sena da Fonseca *et al.*, 2014).

Quanto à resistência à alteração por lixiviação do material cerâmico cozido a 900°C, verificou-se que, o aumento da percentagem de resíduo fez diminuir ligeiramente o valor deste parâmetro. Tal se constatou devido à maior porosidade apresentada pelo material com maior percentagem de resíduo. A partir da análise aos lixiviados após os ciclos de alteração, foi possível verificar que, de entre os elementos analisados, o silício, o potássio, o cálcio e o sódio, foram, respetivamente, os mais suscetíveis à alteração, apresentando maiores concentrações em solução e sendo provenientes da lixiviação das fases mineralógicas das matérias-primas constituintes dos provetes cerâmicos.

Devido à falta de valores de referência, possíveis de comparação, os resultados obtidos apenas foram comparados entre si, nomeadamente com o valor padrão, equivalente aos 0% de resíduo.

Tendo por base o conjunto de resultados obtidos dos ensaios, foi possível elaborar a Tabela 7.1, na qual foi classificado o material cerâmico mais adequado para cada tipo de aplicação. Essa classificação teve por base as principais propriedades do material cerâmico que pudessem condicionar de forma mais significativa a sua principal finalidade. Posto isto, considerou-se que este resíduo apresenta potencial para ser incorporado nos materiais cerâmicos, podendo vir a ser utilizado como uma matéria-prima secundária na sua constituição.

**Tabela 7.1** – Classificação do material cerâmico mais adequado de acordo com a sua aplicação, em função da percentagem de resíduo incorporado e temperatura de cozedura.

Característica	Temperatura cozedura (°C)	Percentagem de resíduo incorporado			
		20%	15%	10%	5%
Isolante	900	✓			
	1000	✓			
	1100	✓			
Leve	900	✓			
	1000	✓			
	1100				✓
Resistente mecanicamente	900	✓			
	1000		✓		
	1100				✓
Resistente à alteração (Quimicamente)	900				✓ (?)

(?), previsão de acordo com os resultados.

Em suma, sugere-se em trabalhos futuros a realização de provetes com incorporação de percentagens superiores a 20%, de forma a validar com maior rigor e de forma mais clara o seu potencial, bem como a utilização de outros tipos de argilas. A remoção do caulino nas misturas poderá servir para verificar com maior exatidão se esta matéria-prima é vantajosa para as misturas. Num outro âmbito poderá ser interessante a elaboração de provetes com outras dimensões. Relativamente ao ensaio de alteração por lixiviação em Extrator de Soxhlet recomendar-se-ia a utilização de provetes cozidos para outros patamares de queima e a realização de mais ciclos de alteração. De modo a se poder avaliar a ação do efeito de sais sob o material cerâmico, poder-se-ia efetuar o ensaio de alteração por nevoeiro salino. O estudo da condutividade térmica dos materiais cerâmicos poderia ser igualmente interessante para testar as suas propriedades isoladoras, sendo espectáveis valores satisfatórios, tendo em conta os valores de porosidade obtidos.



Com este trabalho provou-se a importância da possível utilização de um tipo de resíduo através da sua recuperação na inclusão em produtos cerâmicos. Deste modo, tentou-se contribuir para um ambiente mais sustentável, evitando quer o armazenamento e deposição em aterro de um produto sem utilização expectável, quer na contribuição para a redução da exploração de matérias-primas naturais, cuja extração tem sempre algum impacto ambiental associado. Espera-se a continuação de trabalhos futuros experimentando novas situações e novos produtos na área da indústria cerâmica.



## 8 BIBLIOGRAFIA

- Albuquerque, F.R., Santos, I.M.G., Lima, S.J.G., Santos-Cássia, M.R., Soledade, L.E.B., Souza, A.G., Martinelli, A.E. (2007). Planejamento Experimental Aplicado à Otimização de Massas Cerâmicas contendo Matérias-primas Naturais. *Cerâmica*, Vol 53, pp. 300-308.
- Almeida, M., Frade, P., Campante, H., Marques, J.C. & Correia, A.M.S. (2001). Redução do Teor de Flúor nos Efluentes Gasosos da Indústria Cerâmica. *Cerâmica Industrial*, 6(3), pp. 7–13.
- Alonso-Santurde, R., Coz, A., Viguri, J.R. & Andrés, A. (2012). Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. *Construction and Building Materials*, 27(1), pp. 97–106. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.022>.
- Alvarez, J. (2007) – Alvenarias e Argamassas anteriores ao Império Romano. *2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção*. Lisboa.
- Alves, F.J.L. (2005). Materiais de construção mecânica II: Refratários e Vidros, 26 p.
- Anderson, J.U. (1963). An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Proc. of 10<sup>th</sup> Natl. Conf. on Clays and Clay Minerals*, Texas, pp. 380-388.
- APA (2017). Dados sobre Resíduos Urbanos. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933&sub3ref=936>. (Consultado a 25-06-2017).
- APA (2016). Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos 2007 - 2016|PERSUII. Disponível em: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=x161> (Consultado a 12-12-2016).
- Bain, J.A.. & Highley, D.E. (1979). Regional appraisal of clay resources - A challenge to the clay mineralogist. *Developments in Sedimentology*, 27(C), pp. 437–446.
- Barba, A. & Feliu, C. (1997). Matérias-primas para la fabricación de suportes de baldosas cerâmicas. *Instituto de Tecnologia Cerâmica*, 1ªed. Castellón, 290 p.
- Boch, P. & Nièpce, J.-C. (2007). *Ceramic Materials - Processes, Properties and Applications*. *ISTE*, USA, 567 p.
- Bogas, J.A. (2013). *Materiais de Construção*, Disponível em: IST, 43 p.

- Bontoux, L. (1999). The incineration of waste in Europe: issues and perspectives, 47 p. Disponível em: <http://www.ejnet.org/dioxin/eur18717en.pdf>.
- Bormans, P. (2004). Ceramics are more than clay alone. *Lavoisier.Fr*, p.359. Disponível em: <http://www.lavoisier.fr/notice/frZOOLLX3V2SV6SR.html>.
- Cadioli, L.P. & Baitelo, L.G. (2009). Materiais Cerâmicos: Um Estudo Sobre Vitrocerâmico. *Revista de ciências exatas e tecnologia*, IV, pp. 147–161.
- Cândido, I. (2017). Aproveitamento de Lamas Carbonatadas da Indústria das Rochas Ornamentais na Cerâmica. Dissertação de Mestrado, *Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa*, 86 p.
- Caputo, H.P. (1988). Mecânica dos solos e suas aplicações – fundamentos, 244 p. Disponível em: <https://engenhariacivilfsp.files.wordpress.com/2015/05/mecanica-solos-fundamentos-vol1-6ed-caputo.pdf>.
- Carter, C.B. & Norton, M.G. (2007). Ceramic Materials - Science and Engineering. *Springer*, New York, London, 716 p.
- CeramTec (2017). Mercados e aplicações para os produtos CeramTec. Disponível em: <http://www.ceramtec.com.br/mercados/> (consultado a 10-5-2017).
- Costa, E.A., Pinto, J.C., Saraiva, L.C.F., Morais, M.A.M., Viana, R.M.M. & Cunha, S.R. (2011). Técnica de pesagem, Disponível em: <http://www.ebah.pt/content/ABAAAFYrAAD/tecnica-pesagem>.
- Damiani, J.C., Perez, F., Melchiades, F.G. & Boschi, A.O. (2001). Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. *Cerâmica Industrial*, 6(2), pp. 12–16.
- Da Silva, L.D., Da Silva, W.P., Silva, C.M.D.P. & Farias, V.S.O. (2013). Descrição da secagem de placas cerâmicas por meio de um modelo de difusão. *Cerâmica*, vol. 59, pp. 409–416.
- De Paula, G.R., Quinteiro E. & Boschi, A.O. (1997). Efeito do Teor de Umidade e da Pressão de Prensagem sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, vol. 2, pp. 28-31.
- Davim, F. (2016). Informação cedida pelo Eng.º Filipe Davim. EcoInCer.
- Decreto Lei nº 178/2006 de 5 de setembro. Diário da República nº 171 - I Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa.
- Decreto Lei nº 73/2011 de 17 de junho. Diário da República nº 116 - I Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Decreto Lei nº 88/2013 de 9 de julho. Diário da República nº 130 - I Série. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa.
- Direção-Geral JRC Centro De Investigação Conjunta (2006). Documento de referência sobre as Melhores Técnicas Disponíveis na Indústria Cerâmica, 217 p.
- Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., Martínez-

- García, C. & Corpas-Iglesias, F.A. (2012). Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick. *Fuel Processing Technology*, 103, pp. 166–173. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.013>.
- Fonseca, A.T. (2000). Tecnologia do Processamento Cerâmico, *Universidade Aberta*. Lisboa, 554 p.
- Galhano, C. (1999). Relações entre as Propriedades Geotécnicas, Mineralógicas e Geoquímicas das Argilas e Lodos da Região de Aveiro. Tese de Mestrado, *Universidade de Aveiro*, 253 p.
- Gippini, E. (1969). Contribution à l'étude des propriétés de molage des argiles et des mélanges optimaux de matières premières. *L'Industrie Céramique*, 619 p.
- Gomes, C. (2002). Argilas, aplicações na indústria. *O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda.*, 337 p.
- Gomes, C. (1988). Argilas - O que são e para que servem. *Fundação Calouste Gulbenkian*, 457 p.
- Gomes, C. (1990). Minerais industriais: matérias-primas cerâmicas. *Instituto Nacional de Investigação Científica*, Aveiro, 247 p.
- Görhan, G. & Şimşek, O. (2013). Porous clay bricks manufactured with rice husks. *Construction and Building Materials*, 40, pp. 390–396.
- Gouveia, N. (2012). Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência & Saúde Coletiva*, 17(6), pp. 1503–1510.
- Grimshaw, R. W. (1971). The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials. *Ernest Limited*, 4ª ed., 1024 p.
- Händle, F. (2007). Extrusion in Ceramics. *Muhlacker Germany: Springer*, 413 p.
- Heitor, A., Amado, A., Almeida, M. e Frade, P. (2012). Guia De Boas Práticas Ambientais, pp. 1-26.
- IFGW (2017). LPCM: Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais. Disponível em: <https://portal.ifi.unicamp.br/a-instituicao/departamentos/dfa-departamento-de-fisica-aplicada/laboratorio-de-preparacao-e-caracterizacao-de-materiais-lpcm> (Acedido a 21-01-2017).
- INE (2017). Contas Nacionais Trimestrais, 15 p. Disponível em: [https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_destaques&DESTAQUESdest\\_boui=281044417&DESTAQUESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_destaques&DESTAQUESdest_boui=281044417&DESTAQUESmodo=2).
- INE (2014). Estatísticas dos Resíduos 2014, 106 p.
- Lagaly, G. & Bergaya, F. (2006). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, Handbook of Clay Science. Volume: 1, Nº 5. *Elsevier*. pp. 1-18.
- LER (2014). Lista Europeia de Resíduos. Disponível em: [http://norsider.pt/site/documentos/pdf/Lista\\_Europeia\\_Residuos.pdf](http://norsider.pt/site/documentos/pdf/Lista_Europeia_Residuos.pdf).

- LIPOR II. (2017). Lipor II - Valorização Energética de 1200 toneladas de Resíduos Sólidos Urbanos por dia, ao serviço do Desenvolvimento Sustentável, 20 p.
- Machado, P.P., Hotza, D., Petter, C. & Bergmann, C.P. (1997) – Controlo de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática. *Cerâmica Industrial*, 2 (3/4), pp. 51-54.
- Martins, R. (1996). Aplicações Industriais de Natas Resultantes da Indústria Transformadora de Rochas Ornamentais Carbonatadas. Tese de Mestrado. *Universidade de Aveiro*. 119 p.
- Melchiades, F.G., Roveri, C.D., Sotério, J., Silva, L.L. & Boschi, A.O. (2001). Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões. *Cerâmica Industrial*, 6(5), pp. 27–33.
- Monteiro, R.C., Figueiredo, C.F., Alendouro, M.S., Ferro, M.C., Davim, E.J. & Fernandes, M.H. (2008) Characterization of a MSWI bottom ash towards utilization as glass raw material. *Waste Management*, Vol. 28, pp.1119-1125
- Moreno, M.M.T., Bartolomeu, D. & Lima, R.H.C. (2009) – Análise do comportamento de queima de argilas e formulações para revestimento cerâmico. *Cerâmica* 55, Rio Claro, pp. 286-295.
- Moreno, M. & Costa, J. (2009). Guia para uma gestão sustentável dos resíduos. *Lipor*, 144p.
- Moura, A. & Velho, J.L. (2011). Recursos Geológicos de Portugal. *Palimage*, Coimbra, 571 p.
- Munz, D. & Fett, T. (1998). Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection, *Springer*, 298 p.
- Murray, H. (2007). Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and common Clays, *Elsevier Science*, Oxford, 188 p.
- Netresíduos (2013). Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). Disponível em: <http://www.netresiduos.com/operatorordir.aspx?menuid=49>. (Consultado a 12-12-2016).
- Niessen, W.R. (2002). Combustion and incineration processes, Third Edit., New York, 715 p.
- Oliveira, A.P.N. (2000). Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, 5(6), pp. 37–47. Disponível em: [http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n06/v5n6\\_6.pdf](http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n06/v5n6_6.pdf).
- Oliveira, L. (2017). Estudo de um Traquito da Região de Mafra para Aplicação como Rocha Ornamental. Dissertação de Mestrado, *Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa*, 146 p.
- Parras, J. (1999). Mineralogía y propiedades cerámicas de pizarras paleozoicas de ciudad real. *Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha*, 412 p.
- Pereira, P.M., Takeshit, R.S., Klein, V.B. & Teixeira, J. de A. (2012). O óxido de ferro no processo de fabricação da cerâmica. XVII SICITE, 5 p.
- Portal da Cerâmica (2012). Setor: Indústria Cerâmica. *Portal da Cerâmica*. Disponível em: <http://www.ceramica.pt/setor.php> (Consultado a 09-05-2017).

- Prado, A.C.A., Zanardo, A., Menegazzo, A.P.M. & Moreno, M.M.T. (2008). Influência da distribuição granulométrica na estabilidade dimensional de placas cerâmicas de base vermelha. *Cerâmica*, 54, pp. 466–471.
- PwC (2016). Capacitação da indústria da Cerâmica Portuguesa - Um cluster, uma estratégia, mercados prioritários, 178 p.
- Reeves, G.M., Sims, I. & Cripps, J.C. (2006). Clay Materials Used in Construction. *Geological Society, London, Engineering Geology Special Publication*, Vol. 21, 427 p.
- Ribeiro, C.G., Correia, M.G., Ferreira, L.G., Gonçalves, A.M., Ribeiro, M. J. P. & Ferreira, A. A. L. F. (2004). Estudo sobre a Influência da Matéria Orgânica na Plasticidade e no Comportamento Térmico de uma Argila, 4 p.
- Ribeiro, V. (2012). Determinação da Cor, Lisboa, Portugal.
- Riella, H. G., Franjndlich, C. & Durazzo, M. (2002). Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas. *Cerâmica Industrial*, Vol. 7, nº 3, pp. 33-35.
- Rodrigues, J. (2015). Soxhlet – Laboratório Online. *FCiências*. Disponível em: <http://www.fciencias.com/2015/01/15/soxhlet-laboratorio-online/>, (Consultado a 08-05-2017).
- Roveri, C.D., Zanardo, A. & Moreno, M.M.T. (2007). Variação da cor e propriedades cerâmicas com o aumento da temperatura de queima de uma argila proveniente da formação Corumbataí, região de Piracicaba, SP). *Cerâmica*, 53(328), pp. 436–441.
- Russo, M.A.T. (2005). Avaliação dos processos de transformação de resíduos sólidos urbanos em aterro sanitário, 298 p.
- Sena da Fonseca, B., Galhano, C. & Vilão, A. (2013). Utilization of Estremoz marbles sawing sludge in ceramic industry – Preliminary Approach. *Civil and Environmental Research*, Vol. 3, No. 9, pp. 68-74.
- Sena da Fonseca, B., Galhano, C. & Seixas, D. (2015). Technical feasibility of reusing coal combustion by-products from a thermoelectric power plant in the manufacture of fired clay bricks, *Applied Clay Science*, Vol. 104, pp. 189-195.
- Sena da Fonseca, B., Vilão, A., Galhano, C. & Simão, J. (2014). Reusing coffee waste in manufacture of ceramics for construction. *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 113 (3), pp. 159-166.
- Simão, J. (2003). Rochas ígneas como pedra ornamental. Causas, condicionantes e mecanismos de alteração. Implicações tecnológicas. Dissertação de Doutoramento, *Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa*, 182 p.
- Soares, R. A., Nascimento, R. M., Paskocimas, C. A. & Castro, R. J. (2014). Avaliação da adição de dolomita em massa de cerâmica de revestimento de queima vermelha. *Cerâmica*, vol. 60, pp. 516-523.
- Stevanović, M. (1997). The Age of Clay: The Social Dynamics of House Destruction. *Journal of*

- Anthropological Archaeology*, 16(4), pp. 334–395. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027841659790310X>.
- The World Bank (2016). What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management. Disponível em: <http://web.worldbank.org/WBSITE/EXTERNAL/TOPICS/EXTURBANDEVELOPMENT/0,,contentMDK:23172887~pagePK:210058~piPK:210062~theSitePK:337178,00.html> (Acedido a 12-12-2016).
- González de Vallejo, L.G., Ferrer, M., Ortuño, L. & Oteo, C. (2002) – Ingeniería Geológica. Madrid, *Pearson Educación*, 744 p.
- Valorsul (2017). Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos. Disponível em: <http://www.valorsul.pt/pt/valorizacao-energetica/ctrsu.aspx> (Consultado a 01-04-2017).
- Velho, J., Gomes, C. & Romariz, C. (1998). Minerais industriais: Geologia, propriedades, tratamentos, aplicações, especificações, produções e mercados, *Gráfica de Coimbra*, 591 p.
- Verdade, F. da C. (1954). Ação da água oxigenada sobre a matéria orgânica do solo (\*). *Bragantia*, 13(Nº 24), 9 p.
- Vida, T.A., Neto, E.F. & Rabelo, A.A. Caracterização de massas cerâmicas utilizando matéria-prima do Pará: caulim in natura, Marabá, 11 p.
- Washburn, E.W., Ries, H. & Day, A.L. (1920). Report of the Committee on Definition of the Term “Ceramics.” *Journal of the American Ceramic Society*, 3(7), pp. 526–536.
- Weng, C., Lin, D. & Chiang, P. (2003). Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 7, pp. 679–685.
- Yoshimura, H. N., Molisani, A. L., Siqueira, G. R., Carmago, A. C., Narita, N. E., Cesar, P. F., & Goldenstein, H. (2005). Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*, Vol. 51, Nº 319, pp. 239-251.
- Zbyszewski, G. & De Almeida, F.M. (1960). Carta Geológica de Portugal, 1/50 000. *Notícia Explicativa da Folha 26-D, Caldas da Rainha*, 56 p.



**Normas:**

ASTM C326-09. (2014). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.

ASTM C373 (2006) – Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.

E 239 (1970) – Solos-Análise granulométrica por peneiração húmida. *LNEC, Lisboa, Portugal*.

NBR 13818 (1997) – Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. *Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil*.

NP 143 (1969) - Solos-Determinação dos Limites de consistência. *LNEC, Lisboa, Portugal*.

NP EN 1936 (2008) – Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta. *Instituto Português da Qualidade. Caparica, Portugal*.

NP EN 12372 (2008) - Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da resistência à flexão sob carga centrada. *Instituto Português da Qualidade. Caparica, Portugal*.

NP EN 13755 (2008) – Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da absorção de água à pressão atmosférica. *Instituto Português da Qualidade. Caparica, Portugal*.



# Capítulo 9

## 9 ANEXOS

### ANEXO I. Limites de liquidez

**Anexo I. a** – Pasta argilosa com 20% resíduo. Assinaladas a vermelho estão as amostras, que foram excluídas, devido à menor concordância entre os resultados.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	39,33	48,29	46,92	49,45	49,21	49,77	45,88	43,71
Amostra húm + Cápsula (g)	41,83	51,54	49,97	51,98	51,75	52,47	49,47	47,36
Amostra seca + Cápsula (g)	41,22	50,78	49,24	51,37	51,13	51,79	48,49	46,44
Número de pancadas	39	37	33	25	23	20	20	18
Amostra húmida (g)	2,50	3,25	3,05	2,53	2,54	2,70	3,59	3,65
Amostra seca (g)	1,89	2,49	2,32	1,92	1,92	2,02	2,61	2,73
Água (g)	0,61	0,76	0,73	0,61	0,62	0,68	0,98	0,92
Teor em água (%)	32,28	30,52	31,47	31,77	32,29	33,66	37,55	33,70
Teor em água médio (%)	31,99							
<b>Limite de Liquidez (%)</b>	<b>32</b>							

**Anexo I. b** – Pasta argilosa com 15% resíduo. Assinaladas a vermelho estão as amostras, que foram excluídas, devido à menor concordância entre os resultados.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	39,33	48,29	46,92	49,45	49,21	49,77	45,88	43,71
Amostra húm + Cápsula (g)	41,94	50,48	49,08	52,65	52,01	52,84	48,50	46,86
Amostra seca + Cápsula (g)	41,45	50,05	48,63	51,99	51,42	52,17	47,93	46,17
Número de pancadas	39	33	29	27	24	21	16	14
Amostra húmida (g)	2,61	2,19	2,16	3,20	2,80	3,07	2,62	3,15
Amostra seca (g)	2,12	1,76	1,71	2,54	2,21	2,40	2,05	2,46
Água (g)	0,49	0,43	0,45	0,66	0,59	0,67	0,57	0,69
Teor em água (%)	23,11	24,43	26,32	25,98	26,70	27,92	27,80	28,05
Teor em água médio (%)	25,36							
<b>Limite de Liquidez (%)</b>	<b>27</b>							

**Anexo I. c** – Pasta argilosa com 10% resíduo. Assinaladas a vermelho estão as amostras, que foram excluídas, devido à menor concordância entre os resultados.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	23,05	34,48	33,73	23,08	33,16	23,01	28,92	22,58
Amostra húm + Cápsula (g)	26,18	37,59	36,51	26,98	36,81	25,90	32,03	25,39
Amostra seca + Cápsula (g)	25,39	36,83	35,83	26,00	35,90	25,16	31,25	24,67
Número de pancadas	35	34	29	25	20	21	20	19
Amostra húmida (g)	3,13	3,11	2,78	3,90	3,65	2,89	3,11	2,81
Amostra seca (g)	2,34	2,35	2,10	2,92	2,74	2,15	2,33	2,81
2,09Água (g)	0,79	0,76	0,68	0,98	0,91	0,74	0,78	0,72
Teor em água (%)	33,76	32,34	32,38	33,56	33,21	34,42	33,48	34,45
Teor em água médio (%)	33,28							
<b>Limite de Liquidez (%)</b>	<b>33</b>							

**Anexo I. d** – Pasta argilosa com 5% resíduo. Assinaladas a vermelho estão as amostras, que foram excluídas, devido à menor concordância entre os resultados.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	23,05	34,48	33,73	23,08	33,16	23,01	28,92	22,58
Amostra húm + Cápsula (g)	25,47	37,77	36,40	25,59	36,49	26,27	31,97	26,19
Amostra seca + Cápsula (g)	24,94	37,07	35,81	25,05	35,72	25,52	31,24	25,33
Número de pancadas	39	38	25	30	24	18	19	14
Amostra húmida (g)	2,42	3,29	2,67	2,51	3,33	3,26	3,05	3,61
Amostra seca (g)	1,89	2,59	2,08	1,97	2,56	2,51	2,32	2,75
Água (g)	0,53	0,70	0,59	0,54	0,77	0,75	0,73	0,86
Teor em água (%)	28,04	27,03	28,37	27,41	30,08	29,88	31,47	31,27
Teor em água médio (%)	29,19							
<b>Limite de Liquidez (%)</b>	<b>29</b>							

**Anexo I. e** – Pasta argilosa com 0% resíduo. Assinaladas a vermelho estão as amostras, que foram excluídas, devido à menor concordância entre os resultados.

	Amostras							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cápsula (g)	39,33	48,29	46,92	49,45	49,21	49,77	45,88	43,71
Amostra húm + Cápsula (g)	41,89	51,04	49,76	52,93	52,30	53,12	48,78	46,60
Amostra seca + Cápsula (g)	41,32	50,44	49,10	52,17	51,59	52,33	48,07	45,90
Número de pancadas	40	36	35	29	24	21	19	18
Amostra húmida (g)	2,56	2,75	2,84	3,48	3,09	3,35	2,90	2,89
Amostra seca (g)	1,99	2,15	2,18	2,72	2,38	2,56	2,19	2,19
Água (g)	0,57	0,60	0,66	0,76	0,71	0,79	0,71	0,70
Teor em água (%)	28,64	27,91	30,28	27,94	29,83	30,86	32,42	31,96
Teor em água médio (%)	29,98							
<b>Limite de Liquidez (%)</b>	<b>30</b>							

## ANEXO II. Retração linear dos provetes cerâmicos cozidos

**Anexo II. a** – Provetes com 20% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da retração dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)
99,41	99,20	0,21	98,48	96,39	2,12	99,79	97,99	1,80
99,32	99,18	0,14	99,17	97,76	1,42	99,04	96,54	2,52
98,91	98,78	0,13	98,93	97,56	1,38	99,34	97,81	1,54
98,92	98,60	0,32	99,53	98,64	0,89	99,93	97,66	2,27
99,17	98,95	0,22	99,83	98,85	0,98	99,90	97,87	2,03
99,17	99,09	0,08	99,67	98,23	1,44	99,53	97,62	1,92
98,86	98,51	0,35	99,93	98,69	1,24	99,80	97,68	2,12
99,03	98,86	0,17	99,89	98,57	1,32	99,39	97,54	1,86
98,90	98,49	0,41	99,36	97,95	1,42	98,94	97,08	1,88
98,91	98,68	0,23	98,84	97,58	1,27	99,10	97,19	1,93
98,52	98,32	0,20	99,41	97,86	1,56	99,30	97,51	1,80
98,75	98,42	0,33	99,71	98,30	1,41	99,10	97,02	2,10
98,70	98,57	0,13	99,41	98,14	1,28	99,52	97,57	1,96
98,00	97,77	0,23	99,00	97,63	1,38	99,46	97,58	1,89
98,55	98,31	0,24	99,39	98,13	1,27	99,72	97,89	1,84
98,80	98,40	0,40	99,25	98,11	1,15	99,93	98,29	1,64
98,80	98,70	0,10	99,75	98,36	1,39	99,66	97,76	1,91
98,58	98,48	0,10	99,90	97,80	2,10	99,43	97,37	2,07
99,13	98,90	0,23	99,40	98,16	1,25	99,80	97,89	1,91
99,10	98,96	0,14	99,64	98,47	1,17	99,13	97,22	1,93
0,22±0,1			1,29±0,17			1,92±0,17		

**Anexo II. b** – Provete com 15% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da retração dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)
98,77	98,56	0,21	99,23	98,10	1,14	98,45	96,22	2,27
99,65	99,48	0,17	98,74	97,03	1,73	98,65	96,00	2,69
99,59	99,47	0,12	98,98	97,28	1,72	98,93	96,45	2,51
99,30	99,16	0,14	98,94	97,38	1,58	99,63	97,15	2,49
99,06	98,82	0,24	98,77	97,42	1,37	98,32	96,06	2,30
98,82	98,60	0,22	99,09	97,83	1,27	99,09	96,58	2,53
99,82	99,41	0,41	98,25	97,00	1,27	99,18	97,02	2,18
99,62	99,44	0,18	98,74	97,50	1,26	99,50	97,45	2,06
99,71	99,54	0,17	99,29	98,18	1,12	98,96	96,92	2,06
99,89	99,65	0,24	99,40	98,15	1,26	99,77	97,69	2,08
99,48	99,27	0,21	99,37	97,91	1,47	99,23	96,35	2,90
99,58	99,39	0,19	99,00	97,69	1,32	99,53	97,14	2,40
98,90	98,58	0,32	99,66	98,25	1,41	99,45	96,89	2,57
99,84	99,53	0,31	98,61	96,51	2,13	98,75	95,99	2,79
99,87	99,63	0,24	99,90	98,56	1,34	98,74	96,01	2,76
98,61	98,31	0,30	99,24	96,60	2,66	99,08	96,35	2,76
99,63	99,33	0,30	99,71	98,22	1,49	99,66	96,89	2,78
99,73	99,47	0,26	99,49	97,92	1,58	99,01	96,55	2,48
99,63	99,45	0,18	99,45	97,90	1,56	99,11	96,88	2,25
99,66	99,43	0,23	98,79	97,66	1,14	99,09	96,66	2,45
0,22±0,06			1,43±0,25			2,47±0,26		

**Anexo II. c** – Provetes com 10% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da retração dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)
99,57	99,02	0,55	99,16	97,79	1,38	99,15	95,67	3,51
99,33	98,91	0,42	99,27	97,95	1,33	99,44	96,27	3,19
99,54	98,85	0,69	98,90	97,72	1,19	99,35	96,04	3,33
98,87	98,29	0,58	99,60	97,93	1,68	99,34	96,03	3,33
99,17	98,70	0,47	99,61	98,25	1,37	99,26	96,08	3,20
99,11	98,60	0,51	99,38	98,17	1,22	99,52	96,38	3,16
98,99	98,43	0,56	99,62	98,15	1,48	99,72	96,57	3,16
99,29	98,51	0,78	99,69	98,15	1,54	99,84	96,72	3,13
98,81	98,39	0,42	99,24	98,07	1,18	99,69	96,44	3,26
99,84	98,88	0,96	99,74	98,24	1,50	99,97	97,02	2,95
99,50	98,86	0,64	99,73	97,95	1,78	99,15	95,65	3,53
99,47	98,97	0,50	99,57	97,82	1,76	99,50	95,79	3,73
99,64	99,13	0,51	99,43	97,76	1,68	99,63	96,46	3,18
99,56	98,95	0,61	99,22	97,68	1,55	99,49	95,78	3,73
99,98	99,05	0,93	99,60	97,90	1,71	99,35	95,91	3,46
99,73	99,15	0,58	99,30	97,64	1,67	99,37	95,98	3,41
99,92	99,20	0,72	99,77	97,87	1,90	99,58	96,31	3,28
99,64	99,03	0,61	99,52	97,78	1,75	99,31	95,93	3,40
99,69	99,04	0,65	99,63	97,82	1,82	99,40	96,20	3,22
99,74	99,09	0,65	98,90	97,68	1,23	99,82	96,91	2,92
0,58±0,10			1,54±0,23			3,30±0,22		

**Anexo II. d** – Provetes com 5% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da retração dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)
98,31	97,95	0,37	98,41	97,03	1,40	96,78	94,78	2,07
98,81	98,11	0,71	98,92	97,75	1,18	96,91	94,55	2,44
98,70	97,88	0,83	98,47	97,36	1,13	96,53	94,31	2,30
98,88	98,22	0,67	98,25	97,30	0,97	97,28	95,10	2,24
98,75	97,93	0,83	98,77	97,60	1,18	97,02	95,13	1,95
98,21	97,53	0,69	98,81	97,73	1,09	96,29	94,13	2,24
98,85	97,99	0,87	98,74	97,54	1,22	97,48	95,28	2,26
98,91	98,11	0,81	98,61	97,44	1,19	97,78	95,41	2,42
98,97	98,54	0,43	98,95	97,86	1,10	98,22	96,14	2,12
98,40	98,16	0,24	99,14	98,06	1,09	97,76	95,64	2,17
98,44	98,08	0,37	98,65	97,60	1,06	96,85	94,78	2,14
98,81	98,29	0,53	98,50	97,50	1,02	97,63	95,46	2,22
98,43	98,08	0,36	98,77	97,85	0,93	98,02	96,34	1,71
98,02	97,63	0,40	98,57	97,45	1,14	97,51	95,60	1,96
98,91	98,16	0,76	98,61	97,70	0,92	97,28	95,33	2,00
98,74	98,06	0,69	98,00	96,50	1,53	97,11	95,45	1,71
98,89	98,16	0,74	98,59	97,54	1,07	97,88	96,17	1,75
98,66	98,12	0,55	98,72	97,89	0,84	97,06	95,24	1,88
98,86	98,35	0,52	98,90	98,03	0,88	97,90	96,04	1,90
98,83	98,24	0,60	98,83	97,94	0,90	97,36	95,57	1,84
0,6±0,19			1,07±0,14			2,07±0,22		



**Anexo II. e** – Provetes com 0% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da retração dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)	C. inicial (mm)	C. final (mm)	Retração (%)
95,40	94,43	1,02	95,78	94,09	1,76	96,28	94,43	1,92
95,84	94,31	1,60	95,92	94,12	1,88	96,40	94,71	1,75
94,93	93,99	0,99	95,53	94,24	1,35	96,19	94,29	1,98
95,47	94,05	1,49	95,35	93,56	1,88	95,78	93,85	2,02
95,37	94,18	1,25	95,26	93,98	1,34	95,87	94,07	1,88
95,81	94,38	1,49	95,30	93,72	1,66	96,17	94,27	1,98
95,84	94,25	1,66	95,13	93,55	1,66	96,20	94,44	1,83
95,44	93,90	1,61	96,19	94,24	2,03	96,33	94,48	1,92
95,66	94,12	1,61	95,48	93,82	1,74	96,23	94,40	1,90
95,83	94,26	1,64	95,80	94,10	1,77	96,02	94,20	1,90
96,14	95,06	1,12	95,71	94,17	1,61	95,29	93,63	1,74
96,17	95,02	1,20	95,79	94,27	1,59	95,80	93,75	2,14
96,37	95,08	1,34	95,41	93,91	1,57	95,87	94,19	1,75
95,18	94,31	0,91	95,76	94,24	1,59	95,48	93,77	1,79
95,48	94,97	0,53	96,43	95,50	0,96	95,69	93,84	1,93
94,90	94,00	0,95	95,95	94,73	1,27	95,73	94,05	1,75
95,72	94,57	1,20	95,57	94,23	1,40	95,80	94,11	1,76
96,24	95,60	0,67	96,04	94,81	1,28	95,89	94,13	1,84
95,65	94,75	0,94	96,66	95,10	1,61	95,77	93,98	1,87
95,55	94,50	1,10	95,48	94,41	1,12	95,90	94,13	1,85
1,25±0,3			1,59±0,24			1,86±0,09		

### ANEXO III. Percentagem de massa perdida dos provetes cerâmicos cozidos

**Anexo III. a** – Provetes com 20% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da massa perdida dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)
51,72	48,07	7,06	47,34	43,92	7,22	47,47	43,94	7,44
49,05	45,60	7,03	46,24	42,98	7,05	47,13	43,63	7,43
49,16	45,70	7,04	46,99	43,70	7,00	50,23	46,49	7,45
48,81	45,36	7,07	47,82	44,46	7,03	47,04	43,58	7,36
47,01	43,66	7,13	48,13	44,76	7,00	48,22	44,70	7,30
45,78	42,63	6,88	48,76	45,30	7,10	45,42	42,10	7,31
46,48	43,27	6,91	46,81	43,45	7,18	46,83	43,40	7,32
43,28	40,31	6,86	48,63	45,11	7,24	42,60	39,51	7,25
48,74	45,38	6,89	46,53	43,23	7,09	47,90	44,40	7,31
45,57	42,40	6,96	52,36	48,64	7,10	48,85	45,27	7,33
47,74	44,46	6,87	46,68	43,33	7,18	45,59	42,27	7,28
43,51	40,51	6,89	46,19	42,85	7,23	46,16	42,78	7,32
47,10	43,83	6,94	46,67	43,33	7,16	46,86	43,41	7,36
45,46	42,29	6,97	46,54	43,18	7,22	47,09	43,60	7,41
44,63	41,54	6,92	44,58	41,39	7,16	44,08	40,82	7,40
48,43	45,07	6,94	44,87	41,63	7,22	46,77	43,32	7,38
45,86	42,63	7,04	45,84	42,55	7,18	46,70	43,23	7,43
48,46	45,09	6,95	47,86	44,40	7,23	48,17	44,59	7,43
47,58	44,27	6,96	48,63	45,13	7,20	49,22	44,57	9,45
47,32	44,02	6,97	43,31	40,16	7,27	43,51	40,24	7,52
6,96±0,07			7,15±0,08			7,37±0,07		

**Anexo III. b** – Provetes com 15% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da massa perdida dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)
45,48	42,54	6,46	46,98	43,81	6,75	46,64	43,54	6,65
45,08	42,14	6,52	44,70	41,80	6,49	46,03	42,98	6,63
46,75	43,73	6,46	46,86	43,83	6,47	47,62	44,47	6,61
47,87	44,75	6,52	46,92	43,86	6,52	44,41	41,48	6,60
46,86	43,83	6,47	44,98	42,03	6,56	46,41	43,39	6,51
48,12	44,99	6,50	46,41	43,36	6,57	49,10	45,90	6,52
47,46	44,37	6,51	48,07	44,90	6,59	49,94	46,64	6,61
48,71	45,51	6,57	50,20	46,88	6,61	40,93	38,21	6,65
50,73	47,37	6,62	50,14	46,85	6,56	50,01	46,63	6,76
45,76	42,74	6,60	42,71	39,90	6,58	45,05	41,99	6,79
46,14	43,13	6,52	44,77	41,80	6,63	46,88	43,66	6,87
46,80	43,73	6,56	44,18	41,24	6,65	46,80	43,56	6,92
51,17	47,85	6,49	48,92	45,67	6,64	50,66	47,17	6,89
46,78	43,74	6,50	46,37	43,28	6,66	46,88	43,62	6,95
49,08	45,87	6,54	45,35	43,32	4,48	46,31	43,09	6,95
47,14	44,04	6,58	44,71	41,70	6,73	44,97	41,83	6,98
48,78	45,56	6,60	44,05	41,07	6,77	43,34	40,27	7,08
45,84	42,82	6,59	41,87	39,03	6,78	39,49	36,70	7,07
46,97	43,89	6,56	47,55	44,28	6,88	45,37	42,20	6,99
50,23	46,90	6,63	47,79	44,52	6,84	46,04	42,78	7,08
<b>6,54±0,05</b>			<b>6,65±0,12</b>			<b>6,81±0,2</b>		

**Anexo III. c** – Provetes com 10% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da massa perdida dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)
47,65	44,96	5,65	47,50	44,75	5,79	48,56	45,66	5,97
46,38	43,77	5,63	46,06	43,41	5,75	46,63	43,81	6,05
49,05	46,27	5,67	46,64	43,96	5,75	48,50	45,58	6,02
44,61	42,08	5,67	44,96	42,39	5,72	47,02	44,17	6,06
48,01	45,28	5,69	47,63	44,85	5,84	50,37	47,31	6,08
49,83	46,96	5,76	50,41	47,48	5,81	49,55	46,53	6,09
49,40	46,57	5,73	50,97	47,97	5,89	50,03	46,97	6,12
41,05	38,68	5,77	43,00	40,50	5,81	42,00	39,38	6,24
47,38	44,50	6,08	47,07	44,29	5,91	45,84	43,03	6,13
45,06	42,45	5,79	45,95	43,18	6,03	47,60	44,58	6,34
46,19	43,55	5,72	46,93	44,18	5,86	50,03	46,87	6,32
46,82	44,17	5,66	45,83	43,13	5,89	47,39	44,34	6,44
51,24	48,33	5,68	48,74	45,86	5,91	50,19	46,98	6,40
48,01	45,30	5,64	47,76	44,91	5,97	45,46	42,54	6,42
49,18	46,36	5,73	47,47	44,65	5,94	49,45	46,24	6,49
47,02	44,33	5,72	45,34	42,59	6,07	50,61	47,29	6,56
46,15	43,45	5,85	47,16	44,31	6,04	49,98	46,71	6,54
40,82	38,44	5,83	40,84	38,38	6,02	42,30	39,46	6,71
48,03	45,21	5,87	47,71	44,77	6,16	48,09	44,82	6,80
49,15	46,27	5,86	46,46	43,61	6,13	47,05	44,06	6,35
5,73±0,08			5,91±0,13			6,28±0,22		

**Anexo III. d** – Provetes com 5% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da massa perdida dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)
43,20	40,96	5,19	46,92	44,54	5,07	43,49	39,82	8,44
44,19	41,90	5,18	47,64	45,20	5,12	41,96	38,42	8,44
48,49	45,99	5,16	49,15	46,62	5,15	44,35	40,59	8,48
47,26	44,78	5,25	44,88	42,54	5,21	41,25	37,75	8,48
47,06	44,61	5,21	47,96	45,40	5,34	45,73	41,78	8,64
45,31	42,92	5,27	50,91	48,20	5,32	46,30	42,33	8,57
44,38	42,01	5,34	49,23	46,64	5,26	47,94	43,74	8,76
38,63	36,57	5,33	41,60	39,44	5,19	38,89	35,49	8,74
48,15	45,54	5,42	47,16	44,61	5,41	45,52	41,53	8,77
48,64	45,97	5,49	47,40	44,82	5,44	44,12	40,26	8,75
45,22	42,91	5,11	48,10	45,83	4,72	43,53	39,89	8,36
46,18	43,82	5,11	46,13	43,95	4,73	46,10	42,22	8,42
48,61	46,13	5,10	48,99	46,67	4,74	50,71	46,43	8,44
47,64	45,21	5,10	44,50	42,36	4,81	44,60	40,83	8,45
46,43	44,08	5,06	47,14	44,90	4,75	47,35	43,31	8,53
47,61	45,14	5,19	49,49	47,09	4,85	45,69	41,77	8,58
46,15	43,75	5,20	51,31	48,78	4,93	43,52	39,77	8,62
41,67	39,50	5,21	42,33	40,29	4,82	38,17	34,86	8,67
49,61	47,03	5,20	46,24	43,95	4,95	46,85	43,12	7,96
49,44	46,82	5,30	48,21	45,77	5,06	45,93	41,94	8,69
5,21±0,09			5,04±0,24			8,57±0,13		

**Anexo III. e** – Provetes com 0% de resíduo.

900°C			1000°C			1100°C		
M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)	M. inicial (g)	M. final (g)	Perda de massa (%)
44,22	40,53	8,34	44,92	41,12	8,46	50,24	45,91	8,62
43,48	39,83	8,39	43,24	39,57	8,49	49,47	45,11	8,81
43,94	40,28	8,33	45,81	41,94	8,45	49,85	45,44	8,85
45,08	41,28	8,43	44,37	40,57	8,56	48,47	44,22	8,77
45,50	41,62	8,53	46,93	42,94	8,50	49,32	44,98	8,80
46,56	42,61	8,48	47,79	43,70	8,56	48,45	44,14	8,90
47,48	43,39	8,61	46,14	42,20	8,54	50,57	46,09	8,86
42,70	39,07	8,50	41,93	38,31	8,63	44,04	40,08	8,99
44,72	40,88	8,59	45,37	41,46	8,62	49,44	44,98	9,02
43,60	39,88	8,53	44,43	40,61	8,60	44,57	41,27	7,40
45,71	41,77	8,62	43,30	39,72	8,27	43,44	40,19	7,48
46,70	42,83	8,29	44,83	41,12	8,28	46,80	43,30	7,48
56,00	51,35	8,30	51,30	47,07	8,25	54,24	50,19	7,47
46,45	42,56	8,37	46,52	42,67	8,28	46,07	42,63	7,47
48,21	44,14	8,44	46,85	42,97	8,28	47,74	44,17	7,48
45,90	42,06	8,37	45,50	41,73	8,29	50,23	46,40	7,62
40,47	37,09	8,35	38,35	35,16	8,32	44,17	40,85	7,52
47,26	43,25	8,48	45,08	41,33	8,32	48,13	44,48	7,58
45,69	41,85	8,40	45,25	41,46	8,38	48,97	45,27	7,56
46,49	42,47	8,65	46,42	42,50	8,44	48,96	45,23	7,62
<b>8,45±0,11</b>			<b>8,42±0,13</b>			<b>8,11±0,69</b>		

#### ANEXO IV. Análise colorimétrica dos provetes cerâmicos cozidos

**Anexo IV. a** – Provetes com 20% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os parâmetros colorimétricos associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
58,48	21,27	29,23	58,80	20,45	30,35	50,59	19,81	26,16
58,06	20,61	29,63	59,92	19,73	29,94	51,20	17,85	24,44
57,28	20,87	31,10	60,42	18,78	28,83	51,11	19,18	25,11
58,80	20,69	29,76	58,93	19,34	29,33	49,83	18,78	24,67
57,97	20,87	31,05	59,47	19,52	29,32	50,57	19,78	25,18
56,45	21,75	31,93	61,25	18,38	28,72	49,85	19,93	25,85
56,37	21,87	32,09	58,30	20,13	30,02	50,28	19,74	25,43
56,26	21,88	32,38	58,57	21,04	31,30	50,30	19,80	25,33
58,69	20,74	29,99	58,75	19,45	28,75	50,17	19,66	25,03
57,27	20,99	30,84	59,36	19,25	29,01	50,10	20,42	26,69
60,47	20,31	28,14	58,81	20,52	30,18	50,90	19,29	25,39
56,12	21,42	32,60	60,44	20,09	29,74	48,95	19,68	24,54
57,35	21,13	30,89	58,41	20,61	30,21	49,97	19,58	25,54
57,20	20,70	29,87	58,76	20,45	29,80	51,08	19,53	25,81
56,76	20,51	29,28	59,36	20,05	29,48	49,29	20,32	25,82
57,55	21,62	31,40	58,70	20,25	30,08	51,88	19,46	25,29
57,25	20,29	29,79	57,38	20,31	29,38	50,26	19,46	25,16
59,83	19,89	28,74	58,77	20,74	30,15	50,57	20,06	26,00
58,33	20,52	30,19	59,32	20,69	30,69	51,22	20,38	26,39
56,67	19,03	28,16	59,50	20,43	30,66	50,79	20,39	26,20
57,51±1	20,94±0,57	30,35±1,33	59,14±0,63	20,1±0,6	29,72±0,62	50,45±0,54	19,75±0,44	25,5±0,61

**Anexo IV. b** – Provetes com 15% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os parâmetros colorimétricos associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
57,15	21,34	30,37	65,23	13,46	21,54	48,58	20,34	25,25
57,08	21,69	31,43	56,64	21,21	30,55	48,52	20,26	25,61
57,68	21,90	32,27	58,02	21,68	31,38	49,75	20,69	26,43
56,69	21,65	31,34	57,09	21,28	30,69	49,45	20,11	26,12
57,86	21,70	32,07	63,35	16,53	26,79	48,61	20,61	25,81
57,24	21,15	31,72	56,82	21,48	30,80	50,29	19,65	25,11
57,85	22,08	32,66	58,61	21,20	30,59	51,07	20,67	27,07
57,91	22,03	32,51	56,67	22,15	31,65	50,33	21,66	27,44
59,19	22,00	33,06	57,61	21,92	31,48	50,35	21,20	27,66
59,27	21,30	32,20	57,74	21,94	32,18	50,72	20,65	26,94
57,97	22,20	33,07	58,37	20,80	30,22	50,83	20,80	27,34
57,84	22,12	32,47	59,46	20,96	30,71	51,63	20,17	26,27
57,04	22,29	33,46	59,02	20,14	29,60	52,65	19,93	26,55
57,26	22,39	33,53	59,53	20,32	30,66	52,50	19,50	25,52
57,03	22,32	33,33	57,32	21,41	31,60	52,42	20,07	27,52
57,80	22,13	33,39	57,58	22,21	32,67	51,86	20,32	27,80
58,32	21,48	32,57	58,23	21,54	31,70	52,16	20,05	27,08
58,82	21,83	32,90	58,08	21,52	31,66	52,08	20,13	26,27
58,50	22,87	34,74	57,40	21,61	31,58	52,68	19,90	26,50
57,55	22,23	32,87	57,44	21,50	30,77	51,27	20,55	26,66
57,73±0,65	21,93±0,43	32,6±0,67	57,87±0,88	21,38±0,56	30,91±1,24	50,89±1,39	20,29±0,42	26,55±0,81



**Anexo IV. c** – Provetes com 10% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os parâmetros colorimétricos associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
55,77	23,13	33,70	56,30	22,27	31,10	49,62	21,86	26,91
56,71	23,71	34,15	55,47	23,13	32,22	51,15	21,38	26,10
55,95	24,52	35,36	54,44	22,98	31,76	50,40	22,40	27,68
56,11	23,39	33,87	55,84	21,21	29,74	50,22	22,31	27,64
56,81	23,65	34,53	54,37	23,72	33,29	51,52	21,52	26,48
56,20	23,35	33,72	54,14	23,08	32,04	50,03	22,26	27,66
56,75	23,74	34,60	56,15	22,60	31,92	50,94	21,26	26,24
55,91	23,30	33,97	53,93	23,10	31,86	51,32	20,98	25,71
58,46	22,04	31,94	55,85	23,25	32,83	51,07	21,40	26,51
57,42	22,58	32,93	56,26	22,92	32,42	50,55	21,57	26,79
56,37	23,54	34,08	58,40	20,81	29,11	50,35	21,70	26,76
56,76	21,63	30,58	55,12	21,78	30,74	51,61	21,27	25,75
56,83	23,85	34,33	57,17	21,49	29,99	48,55	22,03	26,96
56,83	23,09	33,22	55,94	23,28	32,42	50,68	21,64	26,35
56,30	23,83	34,41	55,65	22,16	31,10	49,36	21,83	26,98
55,71	24,07	34,29	57,73	20,76	28,88	48,75	21,61	26,17
57,89	22,71	32,83	55,84	22,12	30,74	50,31	21,03	25,66
57,22	22,84	33,43	55,11	22,45	30,31	48,99	22,14	27,24
56,35	23,61	33,83	56,70	22,63	31,56	52,75	20,86	26,35
58,69	23,05	33,73	55,32	22,36	30,89	52,80	21,64	26,93
56,55±0,59	23,26±0,7	33,84±0,76	55,65±1	22,41±0,84	31,25±1,21	50,55±1,17	21,63±0,44	26,64±0,62

**Anexo IV. d** – Provetes com 5% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os parâmetros colorimétricos associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
60,48	21,18	31,27	58,99	20,43	30,57	54,65	16,57	25,16
58,99	21,47	31,83	59,79	18,99	28,89	56,52	16,30	25,22
60,52	20,73	30,58	59,80	18,94	28,30	57,03	15,60	25,45
61,03	20,87	31,14	59,95	19,21	28,74	53,64	16,73	24,83
60,84	20,56	30,42	58,34	21,29	31,34	54,53	18,33	26,72
60,53	20,63	30,81	61,32	18,36	28,01	56,38	16,99	27,83
60,58	21,53	32,68	57,45	21,22	30,61	54,55	17,29	26,31
60,82	20,91	31,37	57,35	21,56	31,61	55,36	18,27	27,16
60,55	21,20	32,05	58,93	21,45	32,03	54,20	17,97	26,80
60,62	21,38	32,56	58,33	20,59	30,07	55,08	18,42	26,58
59,95	22,14	33,71	60,46	20,87	31,61	54,76	17,00	24,62
58,90	22,48	34,18	58,61	22,51	34,07	56,06	15,62	24,32
59,64	22,33	33,56	58,48	21,22	32,02	53,62	17,21	24,92
59,87	21,66	32,56	57,42	21,91	32,57	59,40	11,59	21,67
58,21	22,61	33,57	57,77	22,23	33,00	55,73	16,44	24,75
59,42	21,84	33,43	58,70	20,68	30,60	56,17	17,14	26,47
58,48	22,89	35,09	57,22	22,58	34,18	52,40	18,32	26,84
59,51	22,17	34,19	58,54	21,74	33,06	59,18	16,29	26,25
59,21	22,51	34,51	57,97	22,26	33,60	55,78	17,48	25,02
58,88	22,59	33,90	58,09	21,38	32,20	55,42	18,89	27,31
59,85±0,86	21,68±0,74	32,67±1,43	58,54±0,94	21,11±1,1	31,35±1,86	55,1±1,18	17,2±0,96	25,92±1,06

**Anexo IV. e** – Provetes com 0% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os parâmetros colorimétricos associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C			1000°C			1100°C		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
57,33	19,98	32,76	55,69	21,55	31,20	55,42	16,96	24,77
59,20	19,37	31,25	55,42	21,70	31,83	58,13	14,50	24,07
58,17	19,91	32,23	56,93	20,96	29,96	54,21	18,20	26,67
60,64	18,15	28,48	59,06	19,03	27,20	55,16	16,47	24,74
61,69	17,94	28,24	59,06	18,50	27,09	55,67	15,72	24,31
60,23	18,96	29,61	58,16	19,63	29,08	55,34	16,04	25,38
60,22	18,64	29,14	59,76	18,15	26,93	54,79	16,46	25,24
61,44	17,89	26,99	61,46	16,20	23,51	55,56	16,45	24,16
60,31	18,02	28,22	58,71	18,09	25,94	53,43	18,63	26,72
62,07	18,04	30,11	60,44	16,70	23,24	49,46	18,90	25,07
65,05	15,26	24,58	56,17	21,44	30,45	50,16	18,70	23,45
58,62	19,57	31,67	57,56	20,22	28,75	52,00	18,38	25,14
58,65	19,86	31,84	57,24	19,12	27,82	53,74	18,22	26,64
58,58	19,91	31,40	57,99	19,89	29,30	50,47	18,98	25,04
59,46	19,89	31,39	58,91	19,16	26,73	49,57	19,20	25,14
58,97	19,68	30,93	57,33	19,51	28,01	50,96	18,67	26,27
60,63	18,83	29,71	58,72	18,45	27,35	50,79	19,00	25,42
59,97	18,89	29,95	59,62	17,68	26,36	52,55	18,06	25,86
60,77	18,80	30,38	56,42	20,22	29,40	51,17	18,28	25,68
63,59	16,61	26,79	59,44	18,27	25,56	50,47	18,44	24,95
60,03±1,53	18,89±0,93	30,06±1,73	58,03±1,45	19,22±1,53	27,79±2,29	52,68±2,26	17,88±1,13	25,33±0,81

## ANEXO V. Resistência à flexão sob carga centrada dos provetes cerâmicos cozidos

**Anexo V. a** – Provetes com 20% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da resistência à flexão dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C				
Altura (mm)	C. maior (mm)	C. menor (mm)	F. rotura (N)	R.F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )
13,97	21,28	16,08	101,03	40,68
12,44	20,43	15,63	102,15	53,83
12,07	19,88	16,45	104,10	58,45
12,82	20,35	16,08	96,82	47,75
12,82	20,49	16,06	86,44	42,45
12,29	20,11	16,07	77,17	41,76
12,23	21,99	16,76	76,06	38,57
11,38	20,74	16,06	77,74	48,05
12,77	22,99	17,05	68,76	30,85
12,25	21,71	16,94	84,19	42,80
				<b>44,52±7,86</b>
1000°C				
12,89	21,22	16,69	42,10	19,73
12,54	21,74	16,30	82,78	40,59
12,86	20,14	16,95	83,91	40,75
12,27	22,32	17,01	102,72	50,99
12,59	21,37	17,19	116,19	56,27
12,43	22,59	16,11	117,03	57,07
12,12	22,77	16,49	84,19	42,64
12,27	21,79	17,00	136,67	69,00
12,22	21,72	16,57	74,93	38,52
13,21	21,10	16,00	51,08	23,18
				<b>43,87±15,17</b>
1100°C				
12,22	21,47	16,43	175,40	91,14
12,07	21,14	16,29	236,02	127,40
13,57	20,81	15,94	232,09	100,87
12,67	19,63	16,31	178,49	91,99
12,24	21,10	16,84	187,47	97,53
11,70	20,80	16,41	166,70	96,63
11,69	21,31	16,74	175,68	99,70
11,08	20,68	16,04	142,28	92,98
12,25	21,77	16,16	170,35	87,68
12,87	19,45	15,90	204,86	103,80
				<b>95,81±5,23</b>

**Anexo V. b** – Provetes com 15% de resíduo.

<b>900°C</b>				
<b>Altura (mm)</b>	<b>C. maior (mm)</b>	<b>C. menor (mm)</b>	<b>F. rotura (N)</b>	<b>R.F. (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>
12,94	20,24	15,78	44,90	21,95
12,87	19,67	16,09	53,90	27,00
12,75	19,81	16,25	48,00	24,30
12,53	19,67	15,60	55,00	29,35
12,38	22,22	15,98	62,30	31,06
12,70	19,80	16,22	64,55	32,97
12,69	20,02	15,81	49,90	25,54
12,16	19,93	15,54	62,86	35,33
12,69	23,29	15,82	75,22	34,63
12,00	21,89	16,01	67,07	35,94
				<b>39,08±0,52</b>
<b>1000°C</b>				
11,86	22,01	16,50	109,45	59,27
12,71	20,31	15,64	67,92	34,42
12,69	21,56	15,86	102,15	49,61
13,15	19,96	15,40	83,91	40,40
12,01	21,25	15,71	93,45	51,33
12,11	21,79	15,74	123,76	65,66
12,75	21,80	15,83	125,16	59,78
13,18	20,59	15,67	118,43	55,26
12,53	21,93	16,13	139,47	68,30
11,52	21,37	16,24	104,68	61,62
				<b>54,57±10,82</b>
<b>1100°C</b>				
12,43	19,71	15,69	136,95	74,02
12,35	19,08	15,35	134,42	75,77
13,10	19,07	15,45	183,26	91,66
11,35	20,00	15,42	108,60	70,06
12,10	20,93	15,17	120,67	66,69
12,80	19,47	15,10	178,76	92,98
12,04	21,77	15,93	161,65	86,51
10,80	19,75	15,57	136,67	97,94
12,76	19,48	15,84	211,60	109,08
11,56	19,57	15,69	147,05	92,34
				<b>85,71±13,62</b>

**Anexo V. c** – Provete com 10% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da resistência à flexão dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

<b>900°C</b>				
<b>Altura (mm)</b>	<b>C. maior (mm)</b>	<b>C. menor (mm)</b>	<b>F. rotura (N)</b>	<b>R.F. (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>
12,82	19,90	15,79	38,16	19,22
12,69	20,22	15,59	36,20	18,48
12,82	19,63	15,26	51,91	26,68
11,95	20,15	15,26	33,39	19,39
12,62	19,99	15,68	48,83	25,36
12,85	19,99	15,24	45,46	22,97
12,70	22,43	16,59	46,58	21,67
10,98	20,76	15,85	32,83	21,87
12,28	20,10	16,07	67,63	36,67
12,31	20,71	15,76	54,72	29,10
				<b>22,75±3,65</b>
<b>1000°C</b>				
12,86	20,10	15,62	85,87	42,83
12,39	19,40	15,52	72,40	39,95
12,93	19,46	15,78	60,33	30,35
11,69	19,25	15,95	55,85	34,51
12,19	19,23	15,67	101,03	57,77
12,92	20,08	15,61	93,45	46,22
12,76	21,77	15,67	118,43	56,71
11,05	19,22	16,30	75,21	51,71
12,07	19,40	16,01	91,20	52,52
11,87	20,37	16,39	104,12	59,51
				<b>47,21±10,11</b>
<b>1100°C</b>				
12,13	19,87	15,64	200,10	113,04
12,05	19,06	15,25	201,50	119,64
12,57	18,78	15,11	197,57	109,22
11,35	20,27	15,38	209,92	134,28
12,16	20,63	15,61	235,20	128,90
12,44	18,73	14,90	231,80	131,65
11,91	19,53	15,52	213,00	126,61
10,39	18,85	15,24	171,50	138,05
11,24	20,28	15,61	202,62	131,52
11,77	19,48	15,71	200,09	121,54
				<b>125,45±9,38</b>

**Anexo V. d** – Provete com 5% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados da resistência à flexão dos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

900°C				
Altura (mm)	C. maior (mm)	C. menor (mm)	F. rotura (N)	R.F. (Kgf/cm <sup>2</sup> )
11,81	20,39	15,92	37,88	22,05
11,91	20,57	16,15	26,38	14,94
12,48	19,22	16,09	47,99	25,97
12,55	19,24	15,97	49,95	26,78
11,77	19,47	16,46	48,83	29,24
11,36	20,75	16,19	42,09	26,03
11,44	19,25	16,46	49,95	31,91
10,69	19,52	15,91	29,75	21,79
11,94	20,66	16,50	62,58	34,93
12,52	20,38	16,41	64,26	32,99
				<b>26,66±6,02</b>
1000°C				
12,98	19,65	16,39	61,46	30,11
12,39	19,22	15,88	86,43	47,66
13,01	19,55	15,40	83,07	41,45
11,55	19,73	16,08	78,02	48,43
12,04	20,32	15,55	99,62	56,34
13,37	19,57	15,89	112,25	52,49
12,37	20,53	15,36	93,73	50,05
10,96	19,94	16,40	67,63	46,00
11,99	19,86	16,10	96,26	55,18
11,83	20,26	16,78	87,28	50,04
				<b>49,74±4,6</b>
1100°C				
12,30	19,22	15,45	312,35	176,26
11,76	18,52	15,34	312,91	198,60
12,42	18,17	14,84	324,70	189,15
11,02	19,07	15,57	285,69	201,44
12,08	19,82	15,36	264,08	151,53
12,48	18,75	14,74	378,30	214,03
11,99	20,19	15,43	257,63	147,93
10,25	19,98	15,71	235,46	185,32
11,51	20,07	15,55	278,96	174,13
11,51	19,59	14,49	348,27	225,89
				<b>186,43±25,07</b>

**Anexo V. e** – Provetes com 0% de resíduo.

<b>900°C</b>				
<b>Altura (mm)</b>	<b>C. maior (mm)</b>	<b>C. menor (mm)</b>	<b>F. rotura (N)</b>	<b>R.F. (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>
12,51	20,31	15,67	205,43	107,40
11,94	18,93	14,54	243,31	150,03
12,55	18,63	15,60	170,90	94,36
12,13	19,50	15,14	277,27	160,28
12,00	20,00	15,05	289,00	168,04
12,06	19,20	15,03	214,41	127,03
12,23	20,11	15,98	285,13	156,10
11,55	21,89	15,28	286,25	167,90
12,02	20,50	15,87	263,52	147,70
11,96	19,51	15,41	308,14	182,17
				<b>146,1±28,12</b>
<b>1000°C</b>				
12,25	19,58	15,57	326,66	183,04
11,86	18,62	14,55	264,64	167,26
12,52	19,07	15,02	308,70	170,53
12,02	20,44	15,51	252,85	143,01
12,17	20,29	15,94	355,00	195,22
12,73	18,91	15,20	307,86	164,85
11,63	20,69	15,23	306,40	184,57
11,08	20,42	15,67	334,24	221,93
11,93	19,96	15,64	348,00	202,61
12,04	19,62	15,42	293,80	170,69
				<b>180,37±22,28</b>
<b>1100°C</b>				
12,45	19,88	15,24	471,19	254,61
11,78	19,95	15,32	475,97	286,12
12,43	18,50	14,69	572,79	330,08
11,60	19,63	14,43	434,71	277,55
11,97	19,79	15,17	475,68	279,34
12,26	18,09	15,06	565,21	337,38
11,82	20,13	15,50	452,40	267,48
10,50	19,66	15,09	452,95	347,82
11,99	20,04	14,88	504,87	294,65
11,63	18,33	15,19	312,63	204,96
				<b>288±42,75</b>



## ANEXO VI. Massa volúmica aparente, porosidade aberta e absorção de água dos provetes cerâmicos cozidos

**Anexo VI. a** – Provetes com 20% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados dos parâmetros associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

Provetes 900°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RXX-I	23,56	14,70	29,42	1600,54	39,81	24,87
	24,48	15,20	30,62	1587,55	39,82	25,08
RXX-II	20,97	12,90	26,16	1581,45	39,14	24,75
	24,62	15,30	30,65	1603,91	39,28	24,49
RXX-III	23,15	14,20	28,83	1582,37	38,82	24,54
	22,53	13,90	27,98	1600,14	38,71	24,19
RXX-IV	24,03	14,80	29,65	1618,18	37,85	23,39
	21,31	13,10	26,49	1591,49	38,69	24,31
RXX-V	21,74	13,30	26,80	1610,37	37,48	23,28
	21,90	13,50	27,21	1597,37	38,73	24,25
RXX-VI	21,37	13,20	26,63	1591,21	39,17	24,61
	21,25	13,20	26,58	1588,19	39,84	25,08
RXX-VII	24,06	14,90	29,96	1597,61	39,18	24,52
	19,20	11,90	23,98	1589,40	39,57	24,90
RXX-VIII	13,66	8,50	16,90	1626,19	38,57	23,72
	26,63	16,50	33,07	1607,12	38,87	24,18
RXX-IX	21,22	13,10	26,56	1576,52	39,67	25,16
	24,14	15,00	30,07	1601,86	39,35	24,57
RXX-X	21,61	13,40	26,83	1609,08	38,87	24,16
	20,79	12,90	25,76	1616,64	38,65	23,91
Média				1597,42±11,82	39,08±0,52	24,46±0,48

Provetes 1000°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RXX-XXI	21,03	13,20	26,14	1625,19	39,49	24,30
	22,89	14,40	28,57	1615,38	40,08	24,81
RXX-XXII	22,04	13,80	27,66	1590,19	40,55	25,50
	20,96	13,20	26,31	1598,78	40,81	25,52
RXX-XXIII	23,57	14,80	29,47	1606,68	40,22	25,03
	20,14	12,70	25,20	1611,20	40,48	25,12
RXX-XXIV	23,72	14,90	29,49	1625,77	39,55	24,33
	20,74	13,00	25,76	1625,39	39,34	24,20
RXX-XXV	20,94	13,20	26,06	1628,30	39,81	24,45
	23,81	14,90	29,50	1630,82	38,97	23,90
RXX-XXVI	22,93	14,40	28,42	1635,52	39,16	23,94
	22,38	14,10	27,72	1643,17	39,21	23,86
RXX-XXVII	21,87	13,70	27,10	1632,09	39,03	23,91
	21,59	13,60	26,74	1643,07	39,19	23,85
RXX-XXVIII	19,85	12,50	24,49	1655,55	38,70	23,38
	25,26	15,90	31,14	1657,48	38,58	23,28
RXX-XXIX	20,14	12,60	24,89	1638,73	38,65	23,58
	23,10	14,50	28,56	1642,96	38,83	23,64
RXX-XXX	29,91	18,80	37,13	1631,75	39,39	24,14
	18,69	11,70	23,28	1613,99	39,64	24,56
Média				1629,57±15,7	39,41±0,6	24,27±0,66

Provetes 1100°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RXX-XLI	22,14	13,80	26,59	1731,04	34,79	20,10
	21,79	13,60	26,14	1737,64	34,69	19,96
RXX-XLII	21,51	13,40	25,86	1726,32	34,91	20,22
	22,11	13,80	26,63	1723,30	35,23	20,44
RXX-XLIII	23,33	14,60	28,17	1719,23	35,67	20,75
	23,17	14,40	27,91	1715,03	35,09	20,46
RXX-XLIV	22,35	14,10	27,11	1717,91	36,59	21,30
	21,25	13,30	25,79	1701,36	36,35	21,36
RXX-XLV	18,29	11,40	22,05	1717,37	35,31	20,56
	26,42	16,50	31,97	1707,82	35,88	21,01
RXX-XLVI	23,83	15,00	28,81	1725,56	36,06	20,90
	18,30	11,40	22,20	1694,44	36,11	21,31
RXX-XLVII	20,12	12,60	24,25	1727,04	35,45	20,53
	23,28	14,60	28,12	1721,89	35,80	20,79
RXX-XLVIII	15,94	10,00	19,19	1734,49	35,36	20,39
	23,56	14,80	28,41	1731,08	35,64	20,59
RXX-XLIX	22,81	14,40	27,48	1743,88	35,70	20,47
	21,61	13,60	26,12	1726,04	36,02	20,87
RXX-L	21,89	13,90	26,45	1744,22	36,33	20,83
	23,38	14,70	28,23	1728,01	35,85	20,74
Média				1725,22±10,99	35,64±0,53	20,68±0,39

**Anexo VI. b** – Provetes com 15% de resíduo.

Provetes 900°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RXV-I	20,41	12,60	25,78	1548,56	40,74	26,31
	22,15	13,70	27,99	1550,03	40,87	26,37
RXV-II	20,37	12,60	25,75	1549,05	40,91	26,41
	21,75	13,50	27,51	1552,46	41,11	26,48
RXV-III	23,39	14,60	29,52	1567,69	41,09	26,21
	20,32	12,50	25,63	1547,60	40,44	26,13
RXV-IV	21,84	13,60	27,43	1579,18	40,42	25,60
	22,89	14,30	28,60	1600,70	39,93	24,95
RXV-V	21,07	13,10	26,37	1587,79	39,94	25,15
	22,73	14,20	28,40	1600,70	39,93	24,95
RXV-VI	19,32	12,00	24,01	1608,66	39,05	24,28
	25,65	16,00	31,89	1614,22	39,27	24,33
RXV-VII	20,77	12,90	26,00	1585,50	39,92	25,18
	23,58	14,70	29,52	1591,09	40,08	25,19
RXV-VIII	25,85	16,10	32,26	1599,63	39,67	24,80
	19,66	12,20	24,42	1608,84	38,95	24,21
RXV-IX	21,90	13,60	27,15	1616,24	38,75	23,97
	25,46	15,70	31,44	1617,53	37,99	23,49
RXV-X	21,60	13,40	26,77	1615,56	38,67	23,94
	21,10	13,10	26,11	1621,83	38,51	23,74
Média				1588,14±26,65	39,81±0,93	25,08±0,99

<b>Provetes 1000°C</b>	<b>M. inicial (g)</b>	<b>M. hidr (g)</b>	<b>M. sat (g)</b>	<b>M. vol apa. (Kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>
RXV-XXI	23,71	14,90	28,99	1682,75	37,47	22,27
	20,11	12,60	24,54	1684,25	37,10	22,03
RXV-XXII	20,51	12,90	25,60	1614,96	40,08	24,82
	21,28	13,40	26,67	1603,62	40,62	25,33
RXV-XXIII	22,56	14,20	28,17	1614,89	40,16	24,87
	21,25	13,40	26,45	1628,35	39,85	24,47
RXV-XXIV	23,50	14,80	29,30	1620,69	40,00	24,68
	20,35	12,80	25,33	1624,10	39,74	24,47
RXV-XXV	27,71	17,50	34,32	1647,44	39,30	23,85
	14,33	9,10	17,88	1632,12	40,43	24,77
RXV-XXVI	19,13	12,00	23,49	1664,93	37,95	22,79
	24,23	15,20	29,89	1649,42	38,53	23,36
RXV-XXVII	24,63	15,50	30,25	1669,83	38,10	22,82
	20,28	12,70	24,99	1650,12	38,32	23,22
RXV-XXVIII	24,89	15,70	30,49	1682,89	37,86	22,50
	21,99	13,80	26,90	1678,63	37,48	22,33
RXV-XXIX	27,84	17,50	34,14	1673,08	37,86	22,63
	19,02	12,00	23,29	1684,68	37,82	22,45
RXV-XXX	20,78	13,10	25,47	1679,87	37,91	22,57
	19,13	12,00	23,51	1662,03	38,05	22,90
Média				<b>1652,43±27,49</b>	<b>38,73±1,15</b>	<b>23,46±1,08</b>

<b>Provetes 1100°C</b>	<b>M. inicial (g)</b>	<b>M. hidr (g)</b>	<b>M. sat (g)</b>	<b>M. vol apa. (Kg/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>
RXV-XLI	20,83	13,00	25,06	1727,20	35,07	20,31
	22,71	14,40	27,28	1763,20	35,48	20,12
RXV-XLII	20,95	13,30	25,09	1776,93	35,11	19,76
	22,02	14,10	26,50	1775,81	36,13	20,35
RXV-XLIII	22,10	13,80	26,50	1740,16	34,65	19,91
	22,36	14,20	26,78	1777,42	35,14	19,77
RXV-XLIV	20,77	13,20	24,70	1806,09	34,17	18,92
	20,70	13,20	24,62	1812,61	34,33	18,94
RXV-XLV	21,00	13,10	25,11	1748,54	34,22	19,57
	22,38	14,00	26,73	1758,05	34,17	19,44
RXV-XLVI	23,05	14,70	27,43	1810,68	34,41	19,00
	22,83	14,30	27,26	1761,57	34,18	19,40
RXV-XLVII	24,58	15,70	29,08	1837,07	33,63	18,31
	22,05	14,00	26,10	1822,31	33,47	18,37
RXV-XLVIII	18,79	11,80	22,33	1784,43	33,62	18,84
	19,43	12,20	22,96	1805,76	32,81	18,17
RXV-XLIX	22,44	14,00	26,42	1806,76	32,05	17,74
	24,19	15,00	28,57	1782,61	32,28	18,11
RXV-L	21,45	13,40	25,27	1807,08	32,18	17,81
	20,50	12,80	24,11	1812,56	31,92	17,61
Média				<b>1785,84±29,69</b>	<b>33,95±1,21</b>	<b>19,02±0,88</b>

**Anexo VI. c** – Provetes com 10% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados dos parâmetros associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

Provetes 900°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RX-I	20,50	12,60	25,40	1601,56	38,28	23,90
	24,48	15,10	30,33	1607,35	38,41	23,90
RX-II	24,15	14,80	29,84	1605,72	37,83	23,56
	19,60	12,00	24,22	1603,93	37,81	23,57
RX-III	21,16	13,10	26,14	1622,70	38,19	23,53
	25,10	15,60	30,99	1630,93	38,27	23,47
RX-IV	20,79	12,80	25,80	1599,23	38,54	24,10
	21,28	13,20	26,30	1624,43	38,32	23,59
RX-V	17,32	10,80	21,31	1647,95	37,96	23,04
	27,68	17,20	34,09	1638,84	37,95	23,16
RX-VI	25,67	16,00	31,59	1646,57	37,97	23,06
	21,29	13,30	26,21	1649,11	38,11	23,11
RX-VII	21,38	13,20	26,30	1632,06	37,56	23,01
	25,18	15,70	30,88	1658,76	37,55	22,64
RX-VIII	19,24	12,00	23,68	1647,26	38,01	23,08
	19,44	12,10	24,02	1630,87	38,42	23,56
RX-IX	23,37	14,50	28,47	1672,87	36,51	21,82
	21,12	13,10	25,71	1674,86	36,40	21,73
RX-X	20,03	12,40	24,64	1636,44	37,66	23,02
	22,43	13,90	27,48	1651,69	37,19	22,51
Média				1634,16±22,72	38±0,36	23,32±0,43

Provetes 1000°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RX-XXI	22,87	14,40	28,42	1631,24	39,59	24,27
	21,89	13,80	27,26	1626,30	39,90	24,53
RX-XXII	21,97	13,80	27,15	1645,69	38,80	23,58
	21,43	13,50	26,52	1645,93	39,09	23,75
RX-XXIII	21,13	13,30	26,19	1639,26	39,26	23,95
	22,82	14,30	28,32	1627,67	39,23	24,10
RX-XXIV	22,65	14,20	27,84	1660,56	38,05	22,91
	19,75	12,40	24,18	1676,57	37,61	22,43
RX-XXV	23,22	14,60	28,23	1703,60	36,76	21,58
	21,64	13,70	26,33	1713,38	37,13	21,67
RX-XXVI	23,38	14,80	28,56	1699,13	37,65	22,16
	24,09	15,20	29,43	1692,90	37,53	22,17
RX-XXVII	24,27	15,30	29,36	1726,17	36,20	20,97
	23,72	14,90	28,71	1717,60	36,13	21,04
RX-XXVIII	18,66	11,80	22,85	1688,69	37,92	22,45
	21,81	13,80	26,58	1706,57	37,32	21,87
RX-XXIX	21,04	13,20	25,60	1696,77	36,77	21,67
	23,24	14,60	28,14	1716,40	36,19	21,08
RX-XXX	22,35	14,10	26,88	1748,83	35,45	20,27
	20,82	13,10	25,11	1733,56	35,72	20,61
Média				1684,84±38,15	37,61±1,35	22,35±1,3

Provetes 1100°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RX-XLI	24,45	15,60	28,32	1922,17	30,42	15,83
	21,19	13,30	24,53	1886,91	29,74	15,76
RX-XLII	22,00	13,80	25,45	1888,41	29,61	15,68
	21,81	13,60	25,21	1878,55	29,29	15,59
RX-XLIII	21,97	14,00	25,48	1913,76	30,57	15,98
	23,60	15,00	27,26	1924,96	29,85	15,51
RX-XLIV	20,75	13,30	23,74	1987,55	28,64	14,41
	23,42	15,30	26,80	2036,52	29,39	14,43
RX-XLV	25,61	16,40	29,24	1994,55	28,27	14,17
	21,68	13,70	24,86	1942,65	28,49	14,67
RX-XLVI	23,78	14,90	27,31	1916,20	28,44	14,84
	22,73	14,50	26,01	1974,80	28,50	14,43
RX-XLVII	23,24	14,90	26,67	1974,51	29,14	14,76
	23,73	15,20	27,13	1989,10	28,50	14,33
RX-XLVIII	19,43	12,50	22,13	2017,65	28,04	13,90
	19,95	12,70	22,76	1983,10	27,93	14,09
RX-XLIX	21,18	13,70	24,19	2019,07	28,69	14,21
	21,84	13,70	24,91	1948,26	27,39	14,06
RX-L	23,05	14,50	26,36	1943,51	27,91	14,36
	21,52	13,70	24,56	1981,58	27,99	14,13
Média				<b>1956,19±46,53</b>	<b>28,84±0,88</b>	<b>14,76±0,69</b>

**Anexo VI. d** – Provetes com 5% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados dos parâmetros associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

Provetes 900°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RV-I	19,58	12,00	23,69	1674,94	35,16	20,99
	21,41	13,10	25,92	1670,05	35,18	21,06
RV-II	18,34	11,30	22,16	1688,77	35,17	20,83
	23,57	14,40	28,66	1652,88	35,69	21,60
RV-III	20,87	12,80	25,31	1668,27	35,49	21,27
	25,13	15,30	30,46	1657,65	35,16	21,21
RV-IV	25,35	15,70	30,60	1701,34	35,23	20,71
	19,45	12,00	23,54	1685,44	35,44	21,03
RV-V	25,40	15,70	30,62	1702,41	34,99	20,55
	19,22	11,80	23,31	1669,85	35,53	21,28
RV-VI	20,34	12,60	24,55	1702,09	35,23	20,70
	22,61	14,00	27,26	1705,13	35,07	20,57
RV-VII	19,04	11,80	22,93	1710,69	34,95	20,43
	22,98	14,20	27,66	1707,28	34,77	20,37
RV-VIII	18,51	11,50	22,30	1713,89	35,09	20,48
	18,06	11,30	21,73	1731,54	35,19	20,32
RV-IX	23,44	14,50	28,06	1728,61	34,07	19,71
	22,13	13,80	26,43	1752,18	34,05	19,43
RV-X	22,05	13,70	26,40	1736,22	34,25	19,73
	23,95	14,80	28,66	1727,99	33,98	19,67
Média				<b>1699,36±27,92</b>	<b>34,99±0,51</b>	<b>20,6±0,6</b>

Provetes 1000°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RV-XXI	25,96 18,58	16,20 11,60	31,55 22,49	1691,21 1706,15	36,42 35,90	21,53 21,04
RV-XXII	21,58 23,62	13,50 14,80	26,01 28,46	1725,02 1729,14	35,41 35,43	20,53 20,49
RV-XXIII	24,44 22,18	15,30 13,90	29,38 26,69	1735,80 1734,17	35,09 35,26	20,21 20,33
RV-XXIV	21,35 21,18	13,30 13,20	25,55 25,34	1742,86 1744,65	34,29 34,27	19,67 19,64
RV-XXV	21,57 23,86	13,50 14,90	25,76 28,50	1759,38 1754,41	34,18 34,12	19,43 19,45
RV-XXVI	24,51 23,70	15,30 14,80	29,28 28,22	1753,22 1766,02	34,12 33,68	19,46 19,07
RV-XXVII	21,29 25,36	13,30 15,90	25,49 30,30	1746,51 1761,11	34,45 34,31	19,73 19,48
RV-XXVIII	18,60 20,85	11,60 13,10	22,26 25,00	1744,84 1752,10	34,33 34,87	19,68 19,90
RV-XXIX	23,00 21,60	14,40 13,50	27,47 25,85	1759,76 1748,99	34,20 34,41	19,43 19,68
RV-XXX	21,98 22,85	13,80 14,30	26,10 27,21	1786,99 1769,95	33,50 33,77	18,74 19,08
Média				1748,48±18,06	34,5±0,65	19,74±0,57

Provetes 1100°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
RV-XLI	19,05 20,78	11,70 12,60	22,54 24,49	1757,38 1747,69	32,20 31,20	18,32 17,85
RV-XLII	18,54 19,89	11,80 12,40	21,89 23,36	1837,46 1814,78	33,20 31,66	18,07 17,45
RV-XLIII	21,81 18,81	13,60 11,40	25,63 21,99	1812,97 1776,20	31,75 30,03	17,51 16,91
RV-XLIV	18,87 18,90	11,80 11,80	22,21 22,23	1812,68 1812,08	32,08 31,93	17,70 17,62
RV-XLV	22,60 19,19	14,10 11,90	26,41 22,38	1835,91 1831,11	30,95 30,44	16,86 16,62
RV-XLVI	20,44 21,91	13,00 13,90	23,91 25,49	1873,51 1890,42	31,81 30,89	16,98 16,34
RV-XLVII	21,32 22,43	13,00 14,10	24,74 26,07	1816,01 1873,85	29,13 30,41	16,04 16,23
RV-XLVIII	18,49 16,99	11,60 10,40	21,57 19,93	1854,56 1782,79	30,89 30,85	16,66 17,30
RV-XLIX	21,20 20,34	12,90 12,50	24,64 23,74	1805,79 1809,61	29,30 30,25	16,23 16,72
RV-L	20,54 19,73	12,80 12,20	23,92 22,91	1847,12 1842,20	30,40 29,69	16,46 16,12
Média				1821,71±37,52	30,83±0,92	17±0,69

**Anexo VI. e** – Provetes com 0% de resíduo. Assinalados a vermelho estão os resultados dos parâmetros associados aos provetes, que foram excluídos, por se encontrarem fora do intervalo de valores equivalentes a dois desvios padrão.

Provetes 900°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
I	14,89	8,80	17,78	1658,13	32,18	19,41
	25,69	15,40	30,73	1675,80	32,88	19,62
II	20,28	12,30	24,26	1695,65	33,28	19,63
	19,58	11,90	23,41	1701,13	33,28	19,56
III	18,20	10,90	21,73	1680,52	32,59	19,40
	22,08	13,20	26,41	1671,46	32,78	19,61
IV	18,55	11,20	22,17	1690,98	33,00	19,51
	22,74	13,90	27,12	1720,12	33,13	19,26
V	19,01	11,50	22,70	1697,32	32,95	19,41
	22,61	13,60	26,90	1700,00	32,26	18,97
VI	21,15	12,60	25,02	1702,90	31,16	18,30
	21,48	12,80	25,35	1711,55	30,84	18,02
VII	20,10	12,20	24,03	1699,07	33,22	19,55
	23,28	13,90	27,45	1718,08	30,77	17,91
VIII	20,99	12,70	25,00	1706,50	32,60	19,10
	18,03	11,00	21,56	1707,39	33,43	19,58
IX	19,94	11,90	23,46	1724,91	30,45	17,65
	20,97	12,50	24,74	1713,24	30,80	17,98
X	20,67	12,30	24,35	1715,35	30,54	17,80
	19,24	11,70	22,88	1720,93	32,56	18,92
Média				1702,78±15,24	32,23±1,05	18,96±0,72

Provetes 1000°C	M. inicial (g)	M. hidr (g)	M. sat (g)	M. vol apa. (Kg/m <sup>2</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)
XXI	19,64	11,90	23,15	1745,78	31,20	17,87
	21,51	12,90	25,21	1747,36	30,06	17,20
XXII	20,45	12,30	23,89	1764,45	29,68	16,82
	19,12	11,50	22,41	1752,52	30,16	17,21
XXIII	20,28	12,30	23,91	1746,77	31,27	17,90
	21,69	13,00	25,47	1739,37	30,31	17,43
XXIV	23,23	14,10	27,23	1769,23	30,46	17,22
	17,35	10,70	20,37	1794,21	31,23	17,41
XXV	19,91	12,20	23,31	1792,08	30,60	17,08
	23,05	14,10	27,07	1777,18	30,99	17,44
XXVI	21,18	13,00	24,78	1797,96	30,56	17,00
	22,55	13,80	26,37	1793,95	30,39	16,94
XXVII	21,72	13,20	25,37	1784,72	29,99	16,80
	20,52	12,40	23,84	1793,71	29,02	16,18
XXVIII	20,16	12,40	23,55	1808,07	30,40	16,82
	18,17	11,20	21,25	1807,96	30,65	16,95
XXIX	18,45	11,30	21,50	1808,82	29,90	16,53
	23,04	14,10	26,90	1800,00	30,16	16,75
XXX	20,29	12,20	23,52	1792,40	28,53	15,92
	20,36	12,50	23,85	1793,83	30,75	17,14
Média				1780,52±23,31	30,41±0,57	17,09±0,42

<b>Provetes 1100°C</b>	<b>M. inicial (g)</b>	<b>M. hidr (g)</b>	<b>M. sat (g)</b>	<b>M. vol apa. (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>
XLI	21,71	13,90	23,99	2151,64	22,60	10,50
	24,19	14,60	26,65	2007,47	20,41	10,17
XLII	21,21	12,80	23,53	1976,70	21,62	10,94
	23,89	14,90	26,24	2106,70	20,72	9,84
XLIII	24,19	14,80	26,40	2085,34	19,05	9,14
	21,26	12,60	23,24	1998,12	18,61	9,31
XLIV	19,79	12,20	21,80	2061,46	20,94	10,16
	24,44	14,90	26,86	2043,48	20,23	9,90
XLV	24,78	15,00	27,23	2026,17	20,03	9,89
	20,21	12,40	22,38	2025,05	21,74	10,74
XLVI	21,90	13,70	24,08	2109,83	21,00	9,95
	22,26	13,50	24,41	2040,33	19,71	9,66
XLVII	22,55	14,40	25,00	2127,36	23,11	10,86
	23,54	14,60	25,87	2088,73	20,67	9,90
XLVIII	20,05	12,80	22,20	2132,98	22,87	10,72
	20,03	12,30	22,09	2045,97	21,04	10,28
XLIX	21,69	13,20	23,82	2042,37	20,06	9,82
	23,31	14,10	25,64	2019,93	20,19	10,00
L	17,55	10,70	19,57	1978,58	22,77	11,51
	23,73	14,50	26,47	1982,46	22,89	11,55
Média				<b>2053,53±53,6</b>	<b>21,01±1,32</b>	<b>10,17±0,59</b>



## ANEXO VII. Ensaio de alteração por lixiviação com o Extrator de Soxhlet

**Anexo VII. a** – Percentagem de massa perdida dos provetes cozidos após ciclos de alteração por lixiviação.

	Ciclo	20%			10%			0%		
		M. inicial (g)	M. final (g)	%M. perdida	M. inicial (g)	M. final (g)	%M. perdida	M. inicial (g)	M. final (g)	%M. perdida
900°C	1°	81,27	80,18	<b>1,34</b>	81,6	81,09	<b>0,62</b>	75,71	75,47	<b>0,32</b>
	2°	80,18	79,54	<b>0,8</b>	81,09	80,58	<b>0,63</b>	75,47	75,09	<b>0,5</b>
	3°	79,54	79,02	<b>0,65</b>	80,58	80,03	<b>0,68</b>	75,09	74,56	<b>0,71</b>
	4°	79,02	78,54	<b>0,61</b>	80,03	79,71	<b>0,4</b>	74,56	74,43	<b>0,17</b>
	5°	78,54	77,87	<b>0,85</b>	79,71	79,34	<b>0,46</b>	74,43	74,26	<b>0,23</b>
	6°	77,87	77,26	<b>0,78</b>	79,34	78,84	<b>0,63</b>	74,26	74,08	<b>0,24</b>
	7°	77,26	76,61	<b>0,84</b>	78,84	78,39	<b>0,57</b>	74,08	73,95	<b>0,18</b>
Total				<b>5,88</b>			<b>4</b>			<b>2,35</b>

**Anexo VII. b** – Análise dos elementos contidos na água após ciclos de alteração.

NºCiclo	%Resíduo	Concentração de cada elemento (ppm) ou (mg/l)						
		Al	Si	Na	K	Mg	Ca	Fe
1º	0	1,347	33,590	3,623	79,360	0,004	3,056	n.d.
	10	1,292	40,890	3,234	18,560	0,018	16,100	n.d.
	20	1,307	31,890	4,219	39,980	0,009	48,350	n.d.
2º	0	0,121	3,794	0,239	8,920	0,008	5,460	n.d.
	10	3,375	38,080	4,542	8,120	0,003	2,670	n.d.
	20	0,213	15,460	3,833	15,860	0,001	3,650	n.d.
3º	0	0,058	28,320	4,450	26,570	0,003	7,450	n.d.
	10	6,657	45,780	4,153	11,910	0,003	2,140	n.d.
	20	0,799	26,450	4,505	5,170	0,106	7,210	n.d.
4º	0	0,680	19,700	3,469	12,750	0,006	9,800	n.d.
	10	1,096	17,740	4,327	11,750	0,003	3,440	n.d.
	20	0,821	15,630	3,211	16,430	0,003	5,440	n.d.
5º	0	0,422	24,120	3,179	11,280	0,005	8,220	n.d.
	10	2,455	24,690	4,541	10,090	0,003	2,770	n.d.
	20	1,121	31,570	4,142	16,130	0,002	2,920	n.d.
6º	0	0,545	28,010	4,205	14,190	0,002	6,110	n.d.
	10	4,050	39,440	4,380	10,680	0,003	3,090	n.d.
	20	4,979	51,290	3,696	19,810	0,002	2,670	n.d.
7º	0	0,901	49,320	4,222	19,040	0,003	13,350	n.d.
	10	4,979	37,930	4,438	12,960	0,004	5,130	n.d.
	20	4,861	3,179	3,084	15,840	0,004	2,830	n.d.

## 10 APÊNDICE

Apêndice I – Legenda das litologias presentes na Carta 26-D de Caldas da Rainha.

a	Aluviões	Moderno
d	Dunas	
A'	Formações detriticas da Serra dos Candeeiros	
M	Tufos calcários de Rio Maior e Olho Marinho	
Q	Depósitos de antigas praias e de terraços	Pleistocénico
	"Brechas da Serra dos Candeeiros"	Plio-Pleistocénico Indiferenciada
P	"Complexo astiano de Nadadouro e Águas Santas" e "Camadas vilafranguianas com lignitos e diatomitos de Rio Maior, Óbidos, etc."	
M <sup>+</sup>	Sarmato-Pontiano: Grés argilas e calcários (*) do "Complexo de Vale de Óbidos (Rio Maior)"	Miocénico
Q	Oligocénico e Eocénico indiferenciados: Grés, argilas e calcários (*) do "Complexo de Cabos"	Paleogénico
E	Eocénico? Grés avermelhados de Carvalhães"	
C <sup>3</sup>	Turoniano (incluindo as "camadas com Neolobites" do Cenomaniano)	Cretácico
C <sup>2</sup> de	Cenomaniano (com exclusão das "camadas com Neolobites")	
C <sup>1-2</sup>	Albiano, Aptiano e possível Neocomiano: "Complexos gresosos de Olhos Amarelos, Pousio da Galeota e Gansaria."	
J <sup>3-4</sup>	Jurássico superior indiferenciado: "Grés superiores com vegetais e dinossauros"	Jurássico Kimmeridgiense
J <sup>2</sup> c h	Lusitaniano superior: "Camadas de Alcobaça" (J <sub>2</sub> <sup>c</sup> ) e Lusitaniano médio: "Camadas de Montejunto" (J <sub>2</sub> <sup>h</sup> )	
J <sub>abc</sub> <sup>2</sup>	Caloviano (J <sub>2</sub> <sup>c</sup> ), Batonian (J <sub>2</sub> <sup>b</sup> ) e Bajociano (J <sub>2</sub> <sup>a</sup> )	
J <sub>ab</sub> <sup>1</sup>	Hetangiano-Retiano: "Margas e calcários (*) de Dagorda"	
δ	Dolerito (δ), Teschenito (θ), Basalto (β)	Rochas vulcânicas
	Brecha vulcânica	